

PCT/EP200 4 / 0 0 8 1 7 4

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 04 108 174



REC'D 11 OCT 2004

WIPO

PCT

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 57 359.3
Anmeldetag: 09. Dezember 2003
Anmelder/Inhaber: Merck Patent GmbH,
64293 Darmstadt/DE
Bezeichnung: Fluoralkylborat-Farbstoffe
IPC: C 09 B 69/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. Februar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Form 1.1

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Merck Patent Gesellschaft
mit beschränkter Haftung
64271 Darmstadt**

Fluoralkylborat-Farbstoffe

Fluoralkylborat-Farbstoffe

Die vorliegende Erfindung betrifft kationische Farbstoffe mit neuen Anionen, die zum Färben von Kunststoffen und Kunststofffasern, zur Herstellung von Flexodruckfarben, Kugelschreiberpasten, Stempelfarben und zum Färben von Leder und Papier verwendet werden.

Eine Vielzahl von Farbstoffen sind heute bekannt. Man unterscheidet nach der Herkunft zwischen natürlichen und synthetischen Farbstoffen.

Bekannte synthetische Farbstoffe sind z.B. Anilinblau, Fuchsin oder Methylorange. Die Bezeichnung der Farbstoffe erfolgt (a) durch den wissenschaftlichen Namen nach rein chemischen Gesichtspunkten aufgrund der Chromophoren-Konfiguration (z.B.: Azo-, Azin-, Anthrachinon-, Acridin-, Cyanin-, Oxazin-, Polymethin-, Thiazin-, Triarylmethan-Farbstoffe); (b) nach dem Verhalten zur Faser und der anzuwendenden Färbetechnik; basische oder kationische Farbstoffe, Beizen-, Direkt-, Dispersions-, Entwicklungs-, Küpen-, Metallkomplex-, Reaktiv-, Säure- oder Schwefel-Farbstoffe; (c) nach dem Colour Index mit seinem Ziffernsystem (C. 1...) oder dem Wort/Ziffernsystem (Acid Red..); (d) durch im allgemeinen als Warenzeichen geschützte Namen (Handels-Farbstoff-Bezeichnung); z.B.: Sirius-, Anthrasol-, Erio-, Indanthren-, Remazol-, Basilen-, Levafix-, Cibacron-, Drimaren- oder Procion-Farbstoffe.

Die meisten synthetischen Farbstoffe sind aromatische bzw. heterocyclische und entweder ionische (z.B. alle wasserlöslichen Farbstoffe) oder nichtionische Verbindungen (z.B. Dispersions-Farbstoffe).

Bei ionischen Farbstoffen unterscheidet man zwischen anionischen und kationischen Farbstoffen.

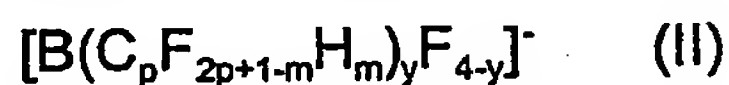
Kationische Farbstoffe bestehen aus organischen Kationen mit positiven Ladungen die über konjugierte Bindungen delokalisiert sind und einem meist anorganischen Anion. Es sind zumeist Farbstoffe, deren Aminogruppen, die auch substituiert sein können, mit in die Resonanz

einbezogen sind. Bekannte kationische Farbstoffe sind z.B. Rhodamin, Safranin oder Viktoriablau, die üblicherweise Chlorid-Ionen oder Tosylate als Gegenion besitzen. Diese Verbindungen sind elektrochemisch nicht sehr stabil. Im Stand der Technik findet man Bemühungen, neue Anionen einzuführen, die Farbstoffe elektrochemisch stabiler machen. Die eingesetzten Anionen wie $(\text{BF}_4)^-$ oder $(\text{PF}_6)^-$ weisen jedoch andere Nachteile auf. Farbstoffe mit Tetrafluoroborat-Anionen sind thermisch weniger stabil und besitzen eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Farbstoffe mit Hexafluorophosphat-Anionen weisen weder gute thermische noch gute Hydrolysestabilität auf.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, Farbstoffe zur Verfügung zu stellen, die elektrochemisch stabil, thermisch stabil und hydrolysestabil sind, sowie eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen. Gelöst wird die Aufgabe durch kationische Farbstoffe der allgemeinen Formel (I):



wobei FAB^- der allgemeinen Formel (II)



entspricht, mit

p 1 bis 20,
m 0, 1, 2 oder 3 und
y 1, 2, 3 oder 4 und

CAT^+ ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-, Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-, Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-, Diarylmethan-, Acridin-, Chinolin- oder Iso-Chinolin-Farbstoffe.

Die Fluoralkylborat-Anionen, im folgenden als FAB-Anionen abgekürzt, und Verfahren zu deren Herstellung sind aus EP 1174941, EP 1205480 und EP 1229038 bekannt.

5 In Formel II ist p bevorzugt 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, besonders bevorzugt 1 oder 2.

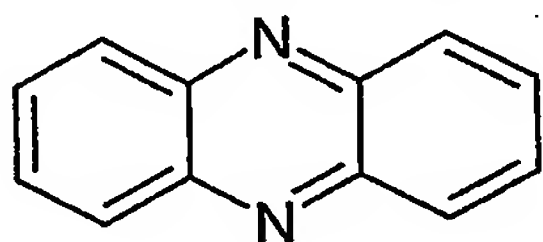
Besonders bevorzugte FAB-Anionen sind $[B(CF_3)_4]^-$, $[B(C_2F_5)_4]^-$, $[BF_3(CF_3)]^-$, $[BF_3(C_2F_5)]^-$, $[BF_2(CF_3)_2]^-$, $[BF_2(C_2F_5)_2]^-$, $[BF_2(CH_3)_2]^-$, $[BF(C_2F_5)_3]^-$, $[BF(CF_3)_3]^-$ oder $[BF(CF_3)(C_2F_5)_2]^-$.

10

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB^- jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT^+ ein Kation eines Azinfarbstoffs ist.

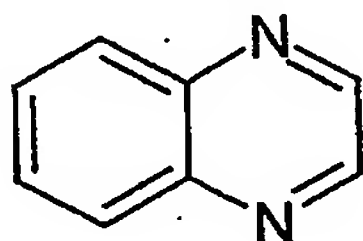
15

Verbindungen mit einem Azingrundgerüst sind beispielsweise Verbindungen basierend auf Phenazin



20

oder
Chinoxalin

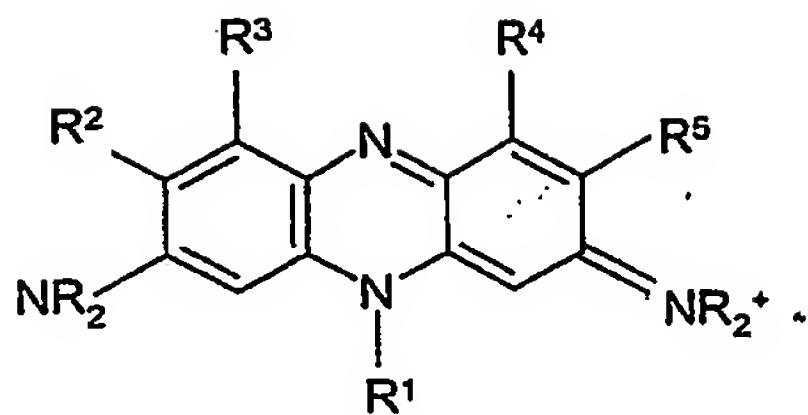


25

Aus der Gruppe der Phenazine sind wiederum Safranine, Induline und Nigrosine bevorzugt.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel III

30



III

beschrieben werden, wobei

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl oder Aryl,

R¹ Wasserstoff oder Aryl,

R², R³, R⁴, R⁵ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl oder NR₂ bedeutet.

In den vorstehenden oder nachfolgenden Formeln bedeutet Alkyl eine Alkylgruppe, die linear oder verzweigt ist und 1 bis 20 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atome, besonders bevorzugt 1, 2, 3 oder 4 C-Atome hat und gegebenenfalls vollständig oder teilweise fluoriert ist. Alkyl bedeutet vorzugsweise Methyl, weiterhin Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, ferner auch Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl oder Hexyl. Gegebenenfalls Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Heptafluorpropyl oder Nonafluorbutyl. Besonders bevorzugt ist Methyl oder Ethyl.

In den nachfolgenden Formeln steht Alkenyl für ein geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei auch mehrere Doppelbindungen vorhanden sein können, vorzugsweise für Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner bevorzugt ist 4-Pentenyl, iso-Pentenyl oder 5-Hexenyl.

In den nachfolgenden Formeln steht Alkynyl für ein geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei auch mehrere Dreifachbindungen vorhanden sein können, vorzugsweise für Ethinyl, 1-

oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, ferner bevorzugt ist 4-Pentinyl, 3-Pentinyl oder 5-Hexinyl.

5 In Alkyl-Aryl hat Aryl eine der nachfolgend angegebenen bevorzugten Bedeutungen. Besonders bevorzugt für Alkyl-Aryl ist Benzyl, 4-Methoxyphenylethyl, 3-Methoxyphenylethyl, 2-Methoxybenzyl, 3-Methoxybenzyl, 4-Methoxybenzyl, 2-Ethoxybenzyl, 2-Methylbenzyl, 3-Methylbenzyl, 4-tert.-Butylbenzyl, 2-(Trifluormethyl)benzyl, 3-(Trifluormethyl)benzyl, 4-Fluorbenzyl, 3-Iodbenzyl, 10 4-(Trifluormethoxy)benzyl, 3-(Trifluormethoxy)benzyl oder 4-(Trifluormethylsulfanyl)benzyl.

15 In den vorstehenden oder nachfolgenden Formeln bedeutet Aryl vorzugsweise durch Z mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl, wobei Z Wasserstoff, Alkyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, Carboxy, Alkoxy, OCF₃, SCN, SCF₃, C(O)OAlkyl, CH₂-C(O)OAlkyl, Amino oder Alkylamino bedeuten kann. In die Definition von Aryl ist auch perfluoriertes Aryl, insbesondere perfluoriertes Phenyl eingeschlossen.

20 Aryl bedeutet daher bevorzugt Phenyl, o-, m- oder p-Methylphenyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-, m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-Butylphenyl, o-, m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-(N,N-Dimethylamino)phenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl, o-, m- oder p-Hydroxyphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, 25 m- oder p-Ethoxyphenyl, o-, m-, p-(Trifluormethyl)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethoxy)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethylsulfanyl)phenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-Chlorphenyl, o-, m- oder p-Bromphenyl, o-, m- oder p-Iodphenyl, weiter bevorzugt 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dihydroxyphenyl, 30 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Difluorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-

oder 3,5-Dichlorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dibromphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethoxyphenyl, 5-Fluor-2-methylphenyl, 3,4,5-Trimethoxyphenyl oder 2,4,5-Trimethylphenyl.

- 5 In den nachfolgenden Formeln bedeutet Carbocyclus einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Rest mit 5 bis 14 Ringgliedern, vorzugsweise Cyclopentenyl, Cyclopentadienyl, Cyclohexenyl, 1,3- oder 1,4-Cyclohexadienyl, Phenyl, Cycloheptatrienyl, Cyclooctenyl, Indenyl, Fluorenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenantrenyl, welcher ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

10

In den nachfolgenden Formeln bedeutet Cycloalkyl eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.

15

In den nachfolgenden Formeln bedeutet Cycloalkylen eine Cycloalkylgruppe mit 5 bis 8 C-Atomen, die teilweise ungesättigt ist. Vorzugsweise Cyclopent-1-enyl, Cyclohex-1-enyl, Cyclohex-1,3-dienyl, Cyclohex-1,4-dienyl, Cyclohept-1-enyl oder Cyclooct-1-enyl.

20

In den nachfolgenden Formeln bedeutet Heteroaryl einen ungesättigten mono- oder bicyclischen heterocyclischen Rest mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

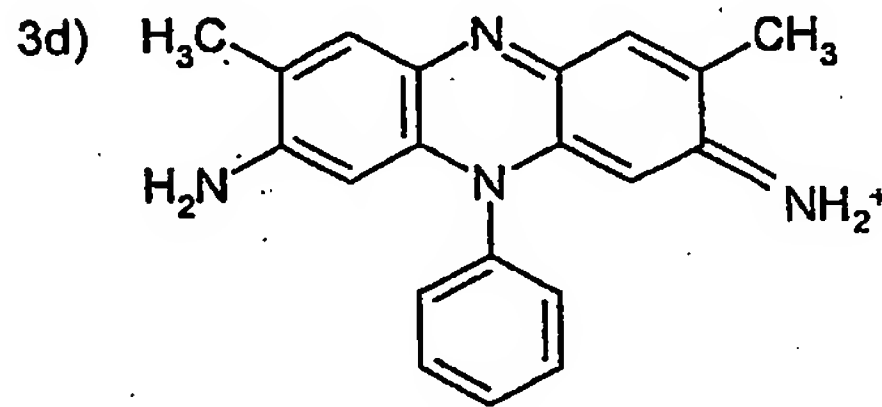
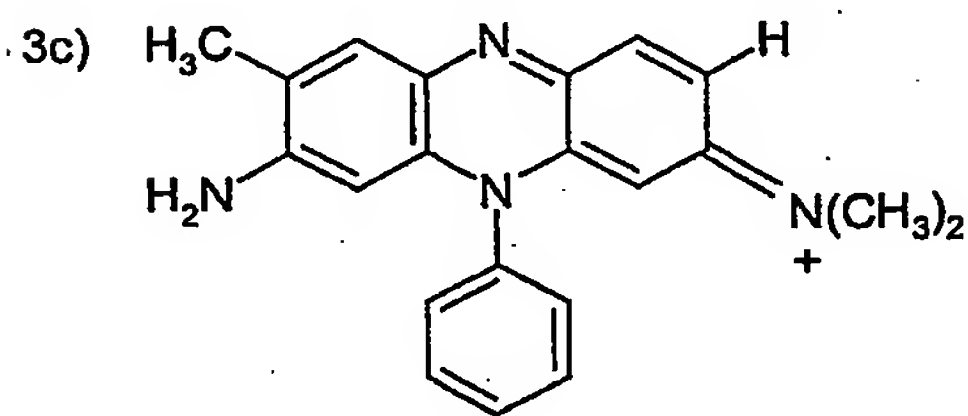
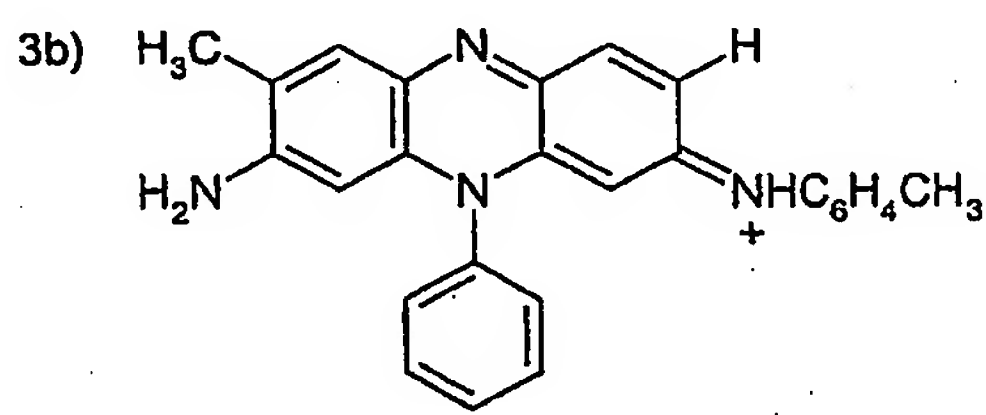
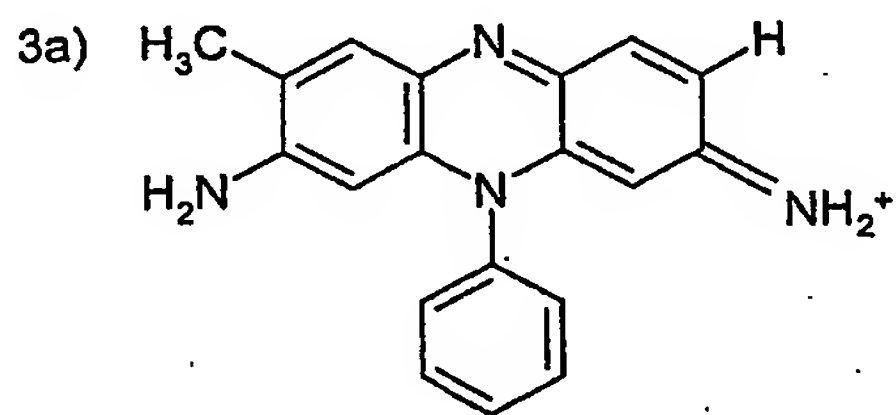
25

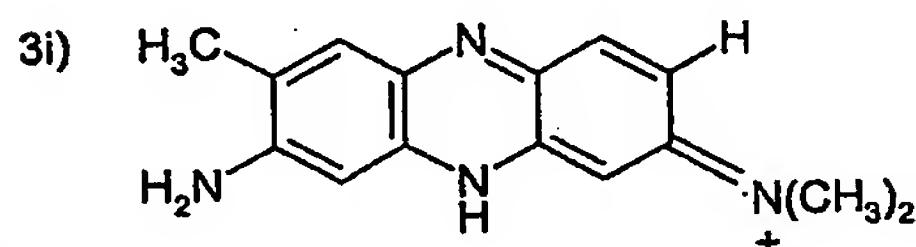
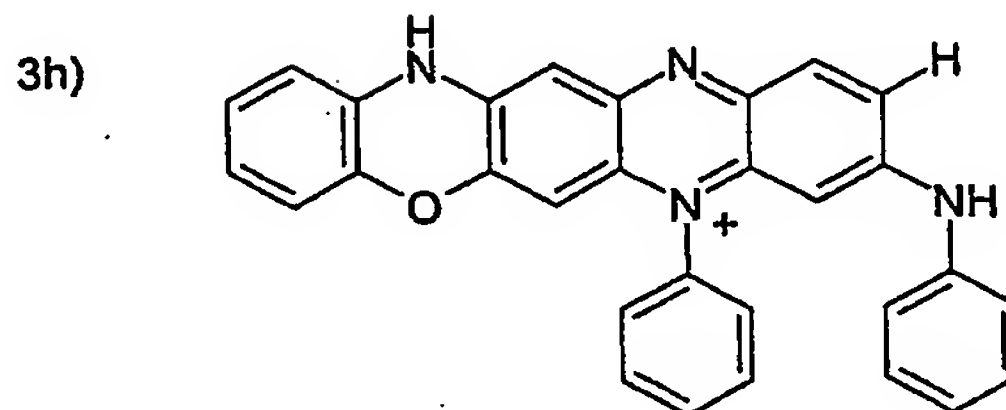
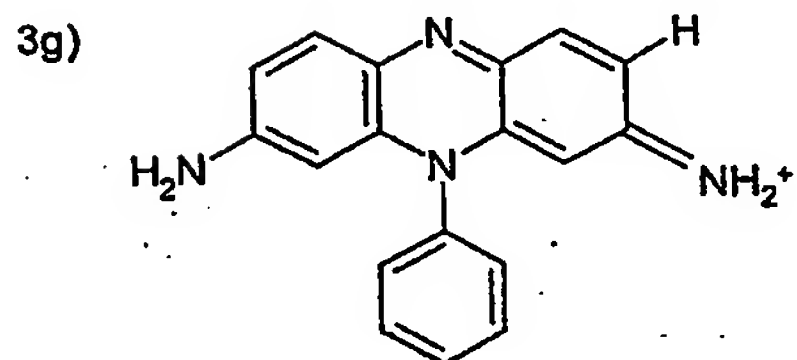
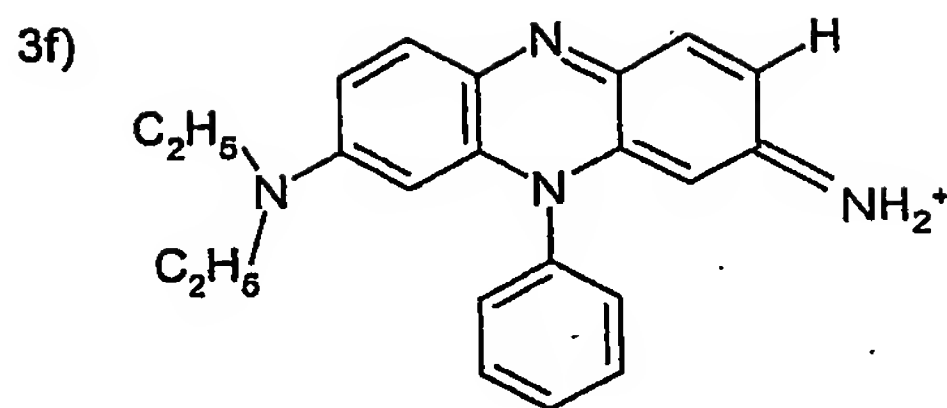
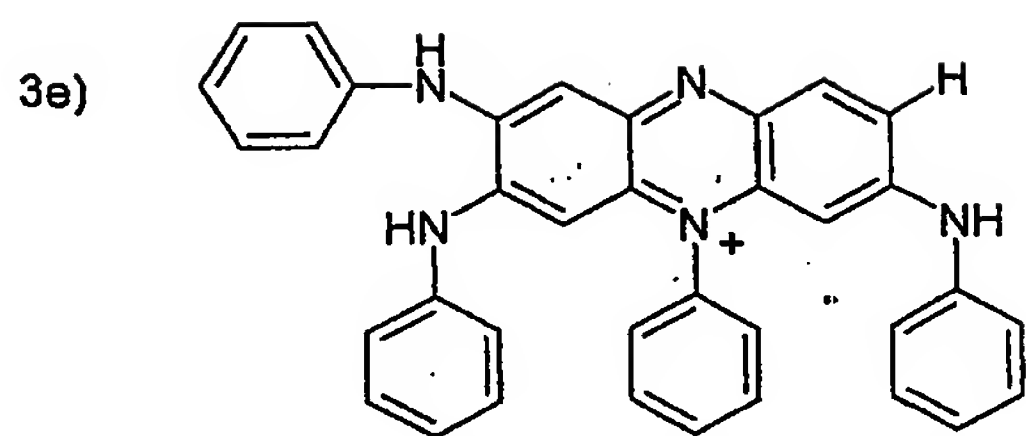
30

Heteroaryl ist vorzugsweise substituiertes oder unsubstituiertes 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thienyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Imidazolyl, 3-, 4- oder 5-Pyrazolyl, 2-, 4- oder 5-Oxazolyl, 3-, 4- oder 5-Isloxazolyl, 2-, 4- oder 5-Thiazolyl, 3-, 4- oder 5-Isythiazolyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4-, 5-

oder 6-Pyrimidinyl, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1,2,4-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1- oder 5-Tetrazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4- oder -5-yl, 1,2,4-Oxadiazol-3- oder -5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2- oder -5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3- oder -5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4- oder -5-yl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-2H-Thiopyranyl, 2-, 3- oder 4-4H-Thiopyranyl, 3- oder 4-Pyridazinyl, Pyrazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzofuryl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzothieryl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-1H-Indolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Benzimidazolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzopyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzoxazolyl, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisoxazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzthiazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisothiazolyl, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-2,1,3-oxadiazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolinyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Isochinolinyl, 1-, 2-, 3-, 4- oder 9-Carbazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Acridinyl, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Cinnolinyl, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinazolinyl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ , die auf dem Phenazingrundgerüst basieren, sind die folgenden Kationen:

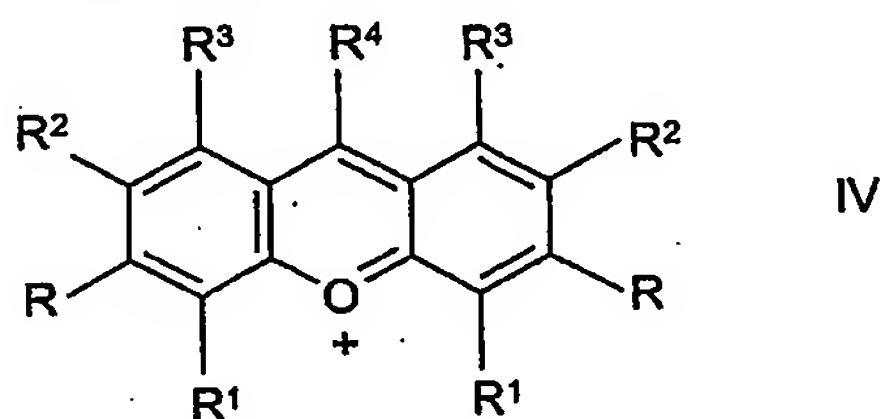




oder

15 Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Xanthenfarbstoffs ist.

20 Bevorzugte Kationen können durch die Formel IV



25 beschrieben werden, wobei

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, NH₂, NH-Alkyl, NH-Aryl, NH-Heteroaryl, Cl oder Br, R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, Cl, Br oder I,

30

R^2 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, OH, OAlkyl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, CN, NO₂, Cl, Br oder I,

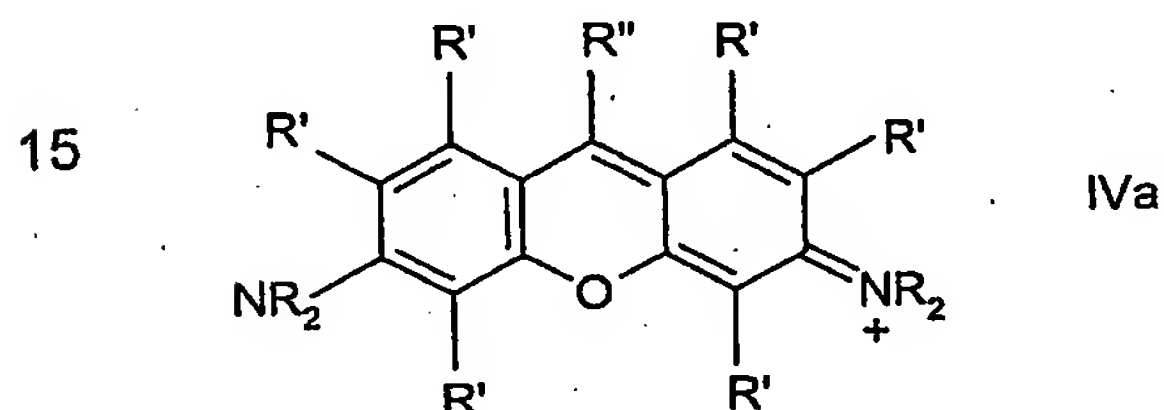
R^3 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, OH, OAlkyl, Cl, Br oder I,

5 R^4 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, CH₂C(O)H, COOH, COOAlkyl, COOCycloalkyl, COOAryl, COOHeteroaryl, OAlkyl, Cl, Br oder I

bedeutet.

Nebenstehende R, R¹, R², R³ oder R⁴ können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Besonders bevorzugte Verbindungen aus der Gruppe der Xanthene sind Verbindungen der Formel IVa



worin

20 R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl oder teilweise durch COOH substituiertes Alkyl,

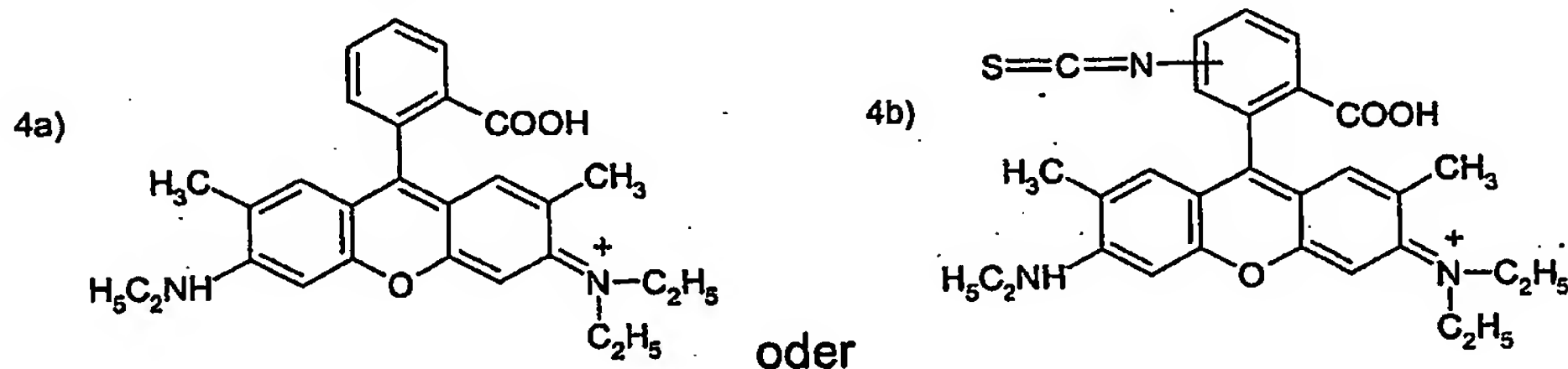
R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Aryl-COOR, NH₂, NH-Alkyl, NH-Aryl, NH-Heteroaryl oder N(Alkyl)₂,

25 R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, teilweise durch COOR substituiertes Alkyl oder Aryl-COOR, bedeutet.

30 R ist jeweils unabhängig besonders bevorzugt H oder Alkyl. R' ist jeweils unabhängig besonders bevorzugt H oder Alkyl. R'' ist besonders bevorzugt Aryl, das durch mindestens einen Substituenten COOR substituiert ist und gegebenenfalls weiter durch Z substituiert sein kann, wobei Z eine der zuvor bei Aryl angegebenen Bedeutungen hat.

Nebenstehende R, R' oder R'' können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

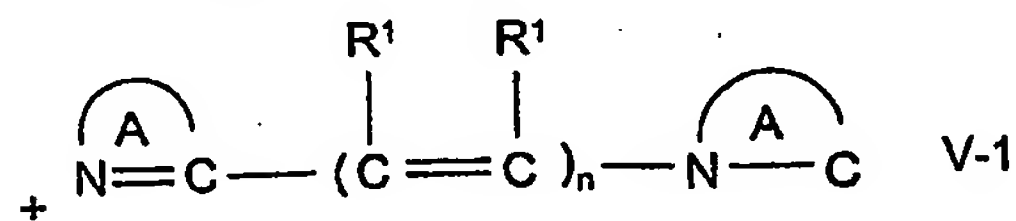
Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺, die auf dem Xanthen Grundgerüst basieren, sind die folgenden Kationen:



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB⁺ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Polymethinfarbstoffs ist.

Zur Gruppe der Polymethinfarbstoffe gehören die Cyanin-, Carbocyanin-, Azacarbocyanin-, Diazacarbocyanin-, Triazacarbocyanin-, Hemicyanin- und Diazahemicyanin-Farbstoffe. Die Hemicyanin-Farbstoffe sind eine ausgewählte Gruppe der Styrylfarbstoffe und können auch diesen zugeordnet werden. Die Diazahemicyanin-Farbstoffe sind eine ausgewählte Gruppe der Azofarbstoffe und können auch diesen zugeordnet werden.

Bevorzugte Kationen von Cyaninfarbstoffen können durch die Formel V-1



beschrieben werden, wobei

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet

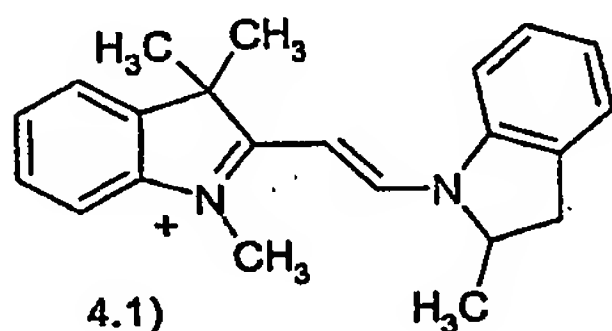
5 und das Ringsystem, dargestellt durch



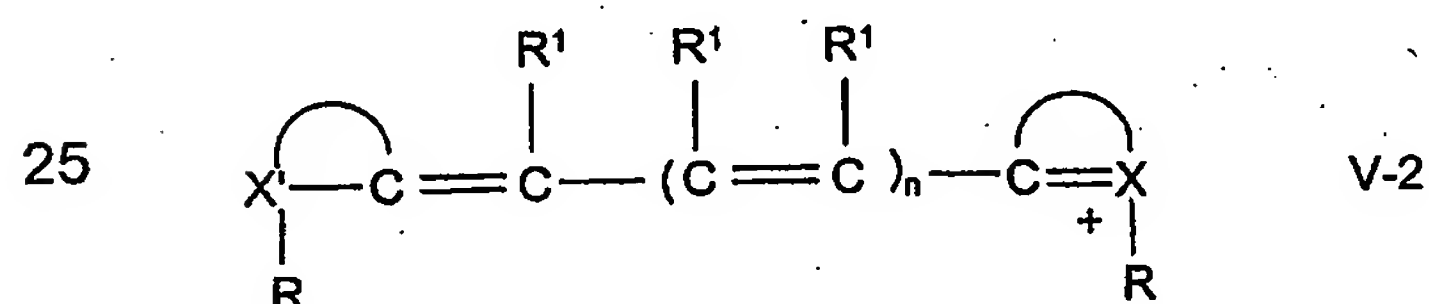
10 einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z_i wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

n ist besonders bevorzugt 1.

15 Ein besonders bevorzugtes Kation CAT⁺ aus der Gruppe der Cyaninfarbstoffe ist:



20 Bevorzugte Kationen von Carbocyaninfarbstoffen können durch die Formel V-2



beschrieben werden, wobei

X N, O oder S,

X' N, O, S oder C,

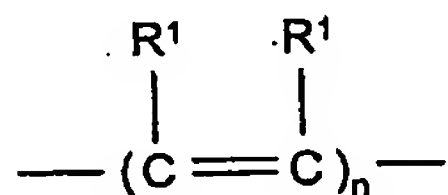
30 n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

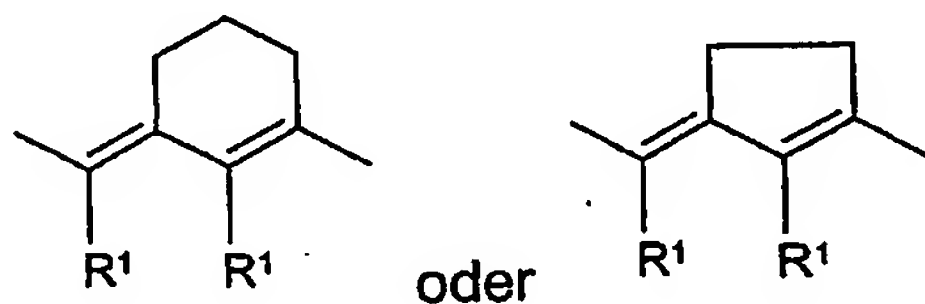
und

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet.

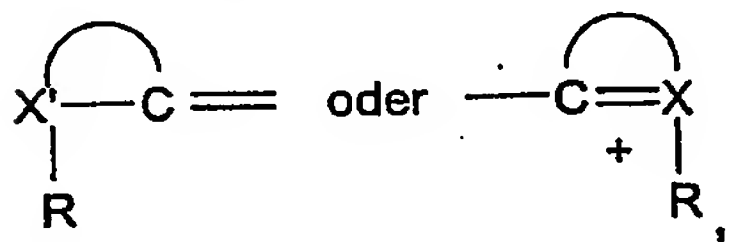
Die jeweiligen Radikale R und/oder R¹ können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein. Für den Auszug der Formel



mit n=2 bedeutet das, dass sich ein Cyclohexen oder Cyclopenten in der Verbindung befinden kann, wie beispielsweise



Das Ringsystem, dargestellt durch



bedeutet einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

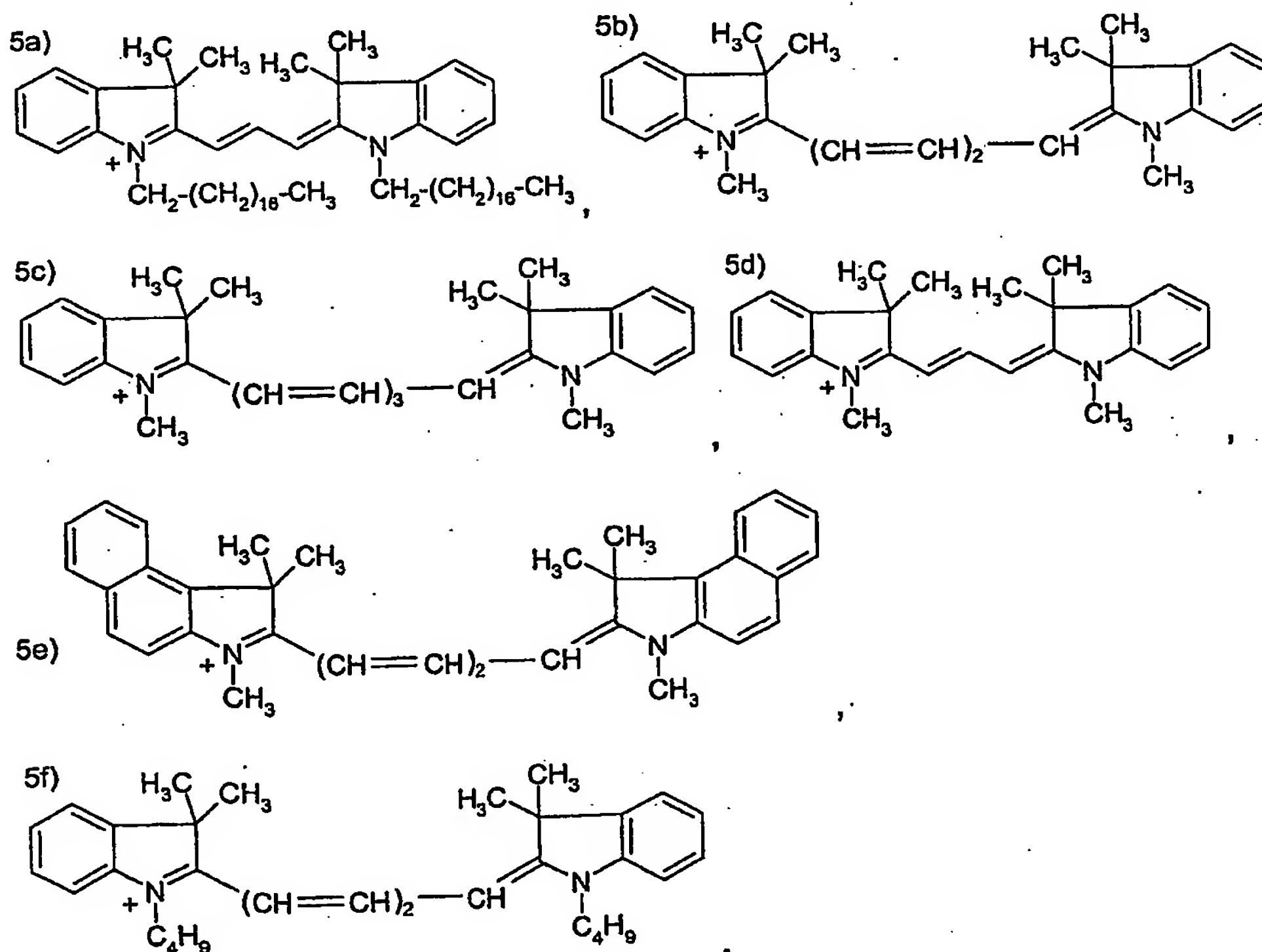
Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α-Pyran, γ-Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein

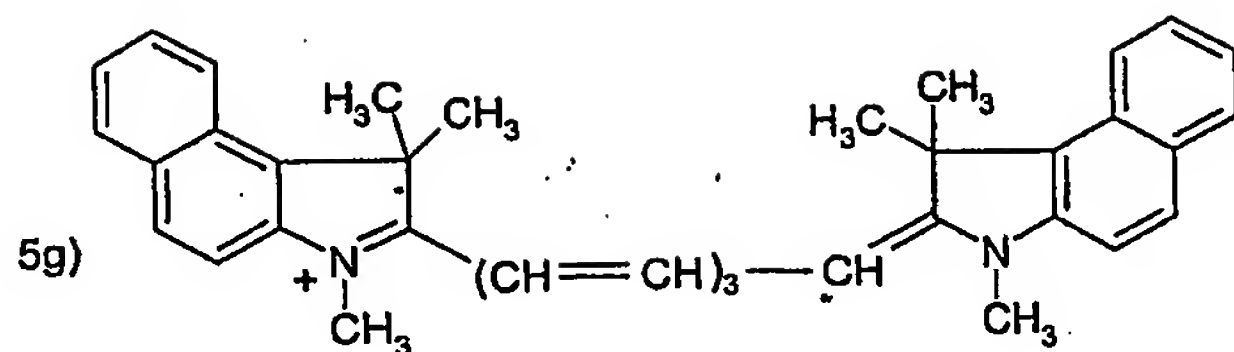
Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen. Besonders bevorzugte Ringsysteme sind 3,3-Dimethyl-3H-indol, 1,1-Dimethyl-1H-benzo[e]indol, Benzo[cd]indol, Benzothiazol, Benzoxazol, Benzimidazol oder Benzopyridin, die gegebenenfalls weiter durch Z substituiert sein können. Z ist hierbei besonders bevorzugt Alkyl oder Cl. n ist bevorzugt 1, 2 oder 3.

R¹ in Formel V-2 ist bevorzugt Alkyl, Cl, OAlkyl, OAryl, SAryl oder Aryl.

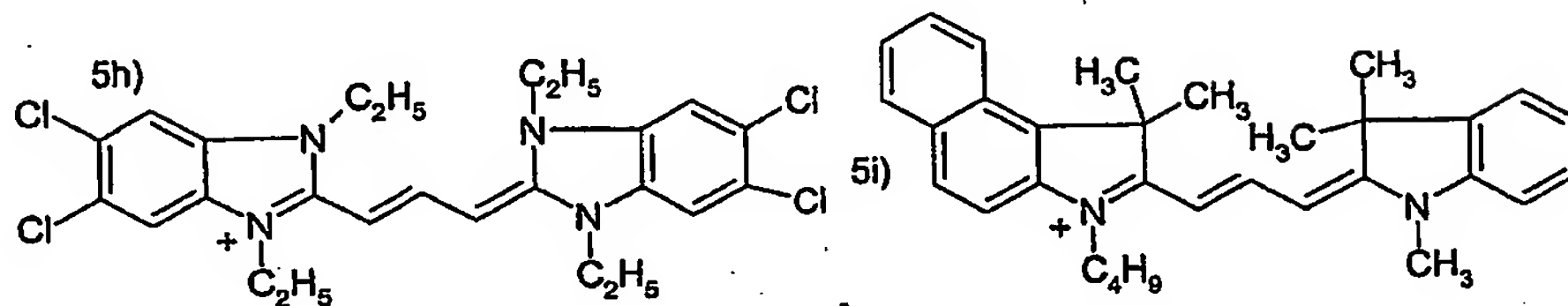
R ist jeweils unabhängig in Formel V-2 bevorzugt Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, wobei das jeweilige Alkyl gegebenenfalls durch SO₃H oder COOH substituiert sein kann.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Carbocyaninfarbstoffe sind:

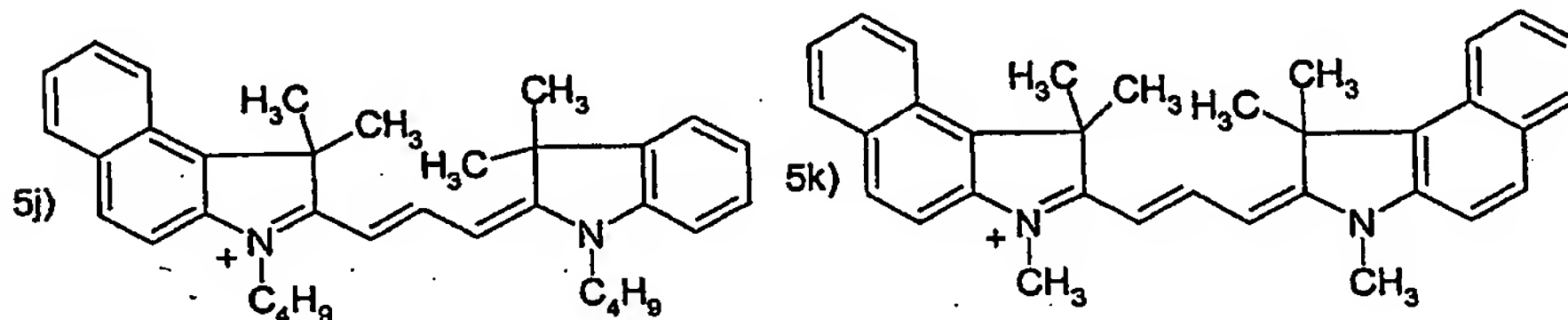




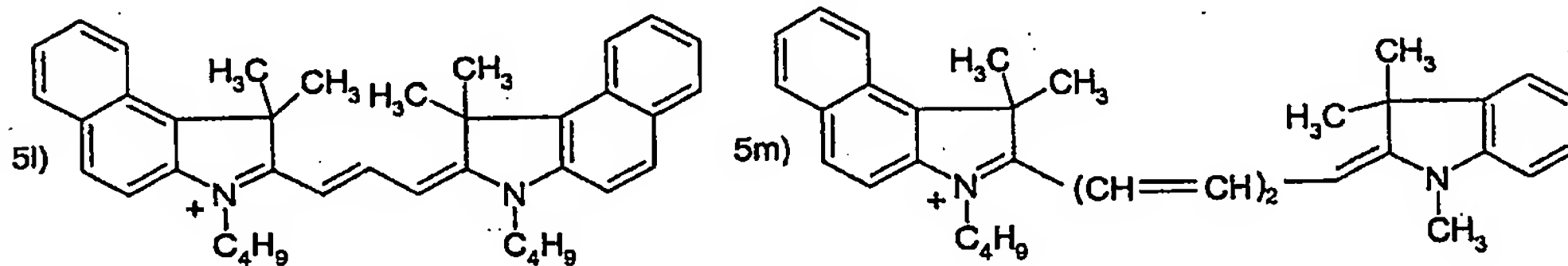
5



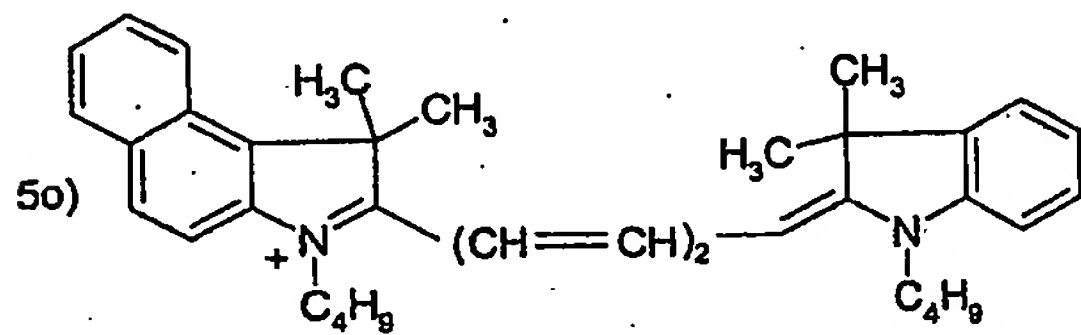
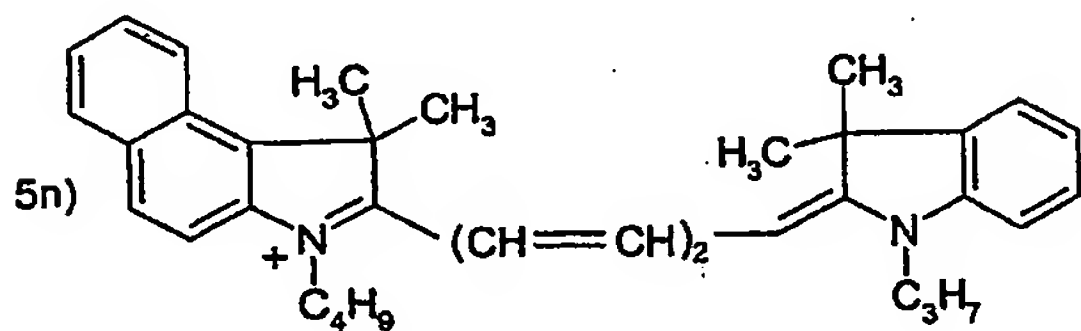
10



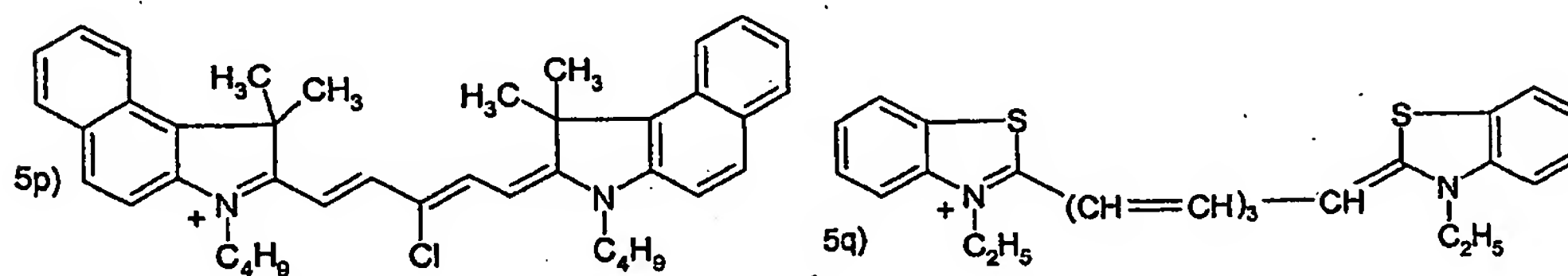
15



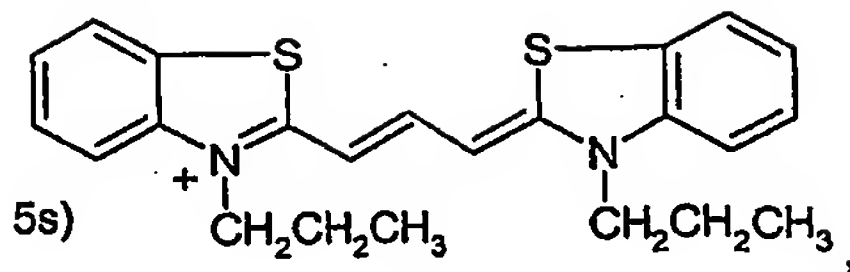
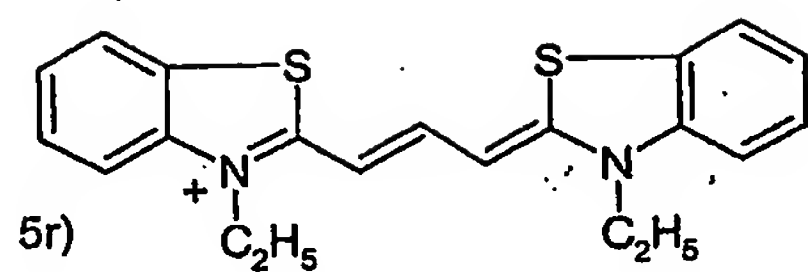
20



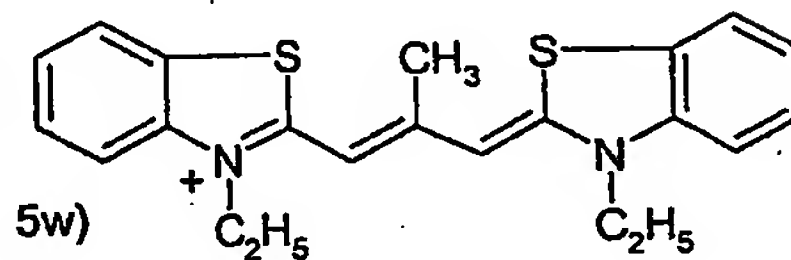
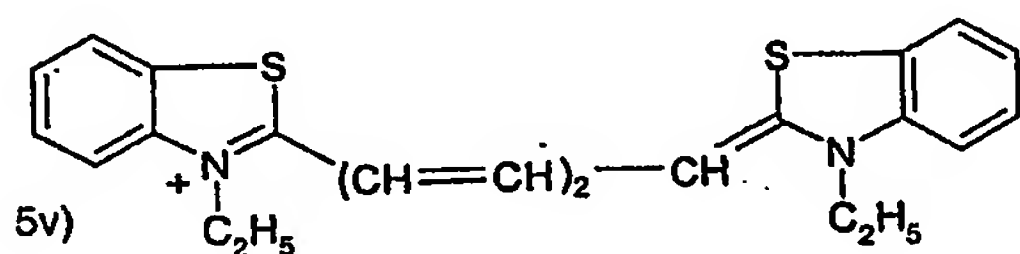
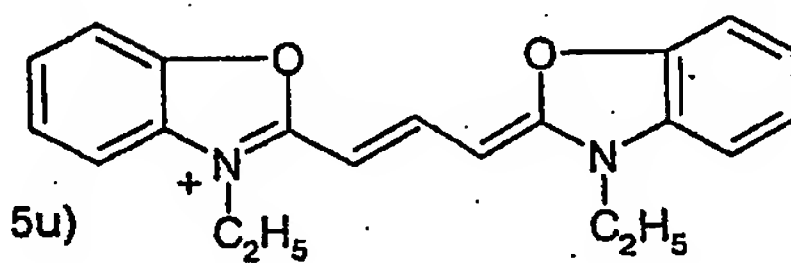
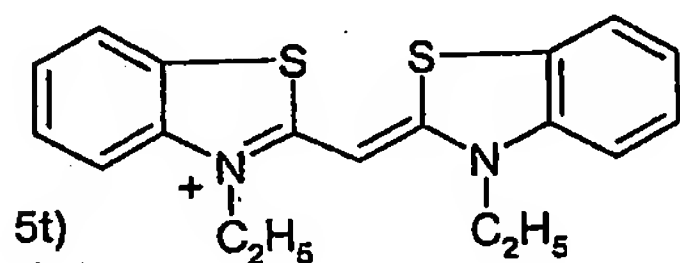
25



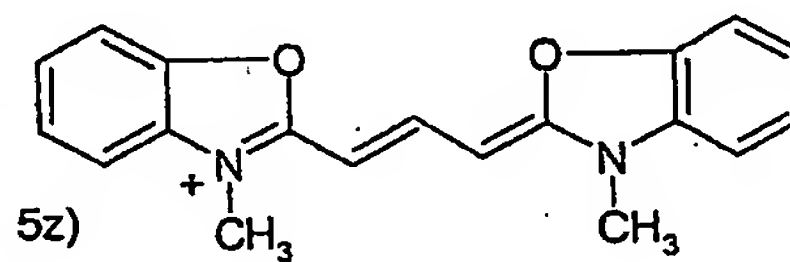
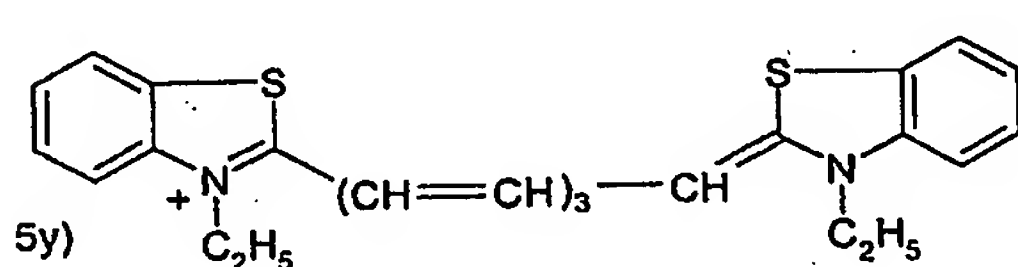
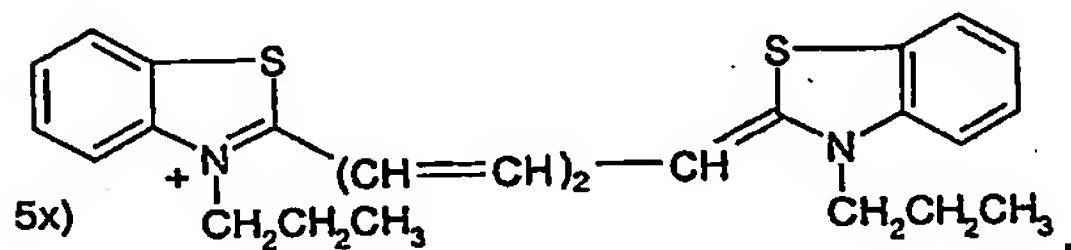
30



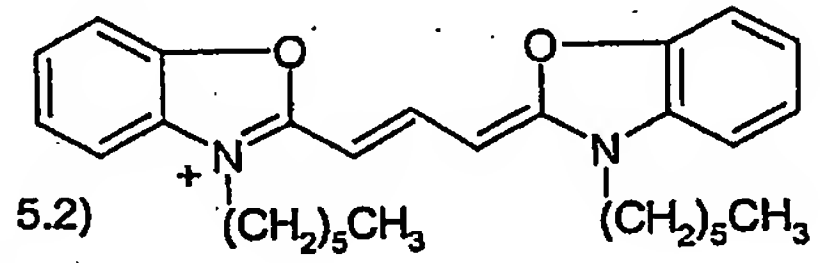
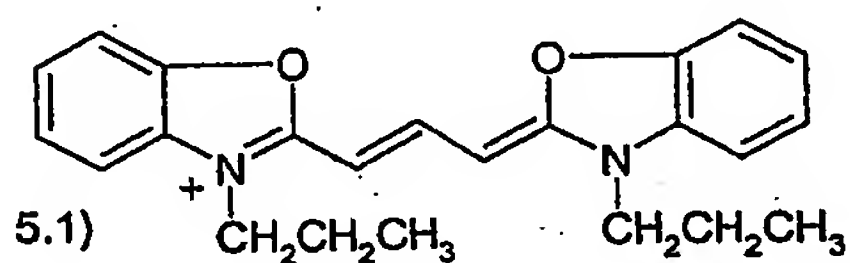
5



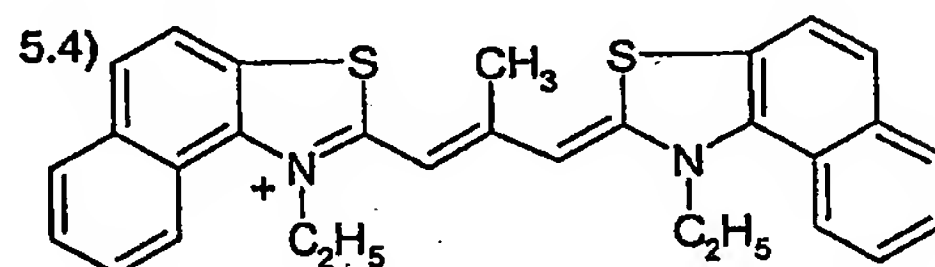
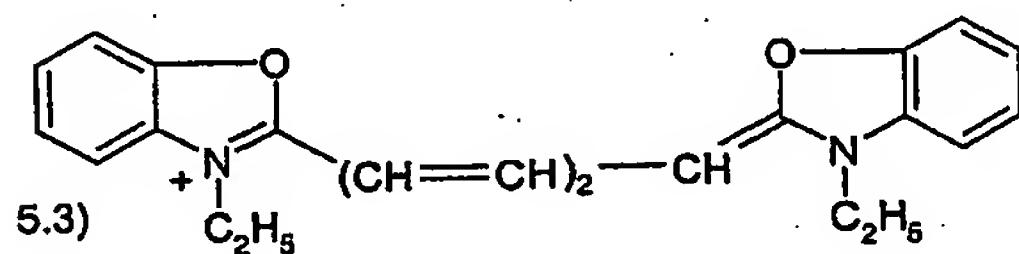
10



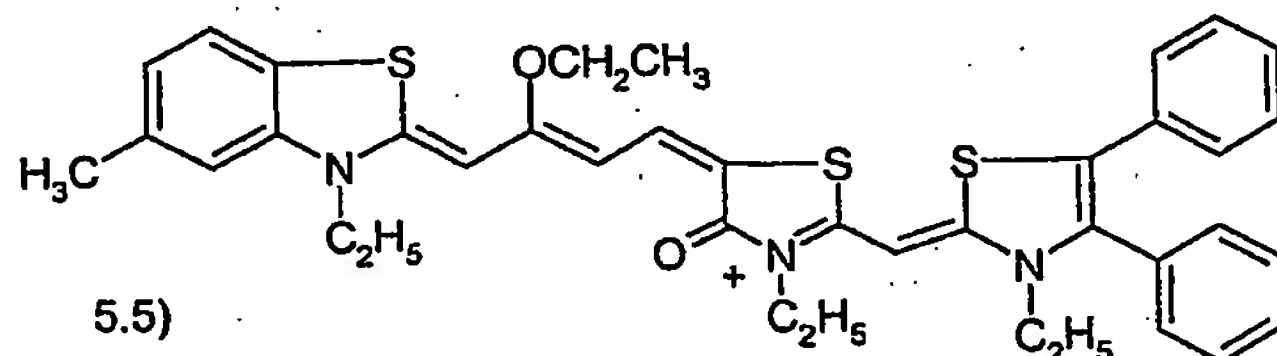
15



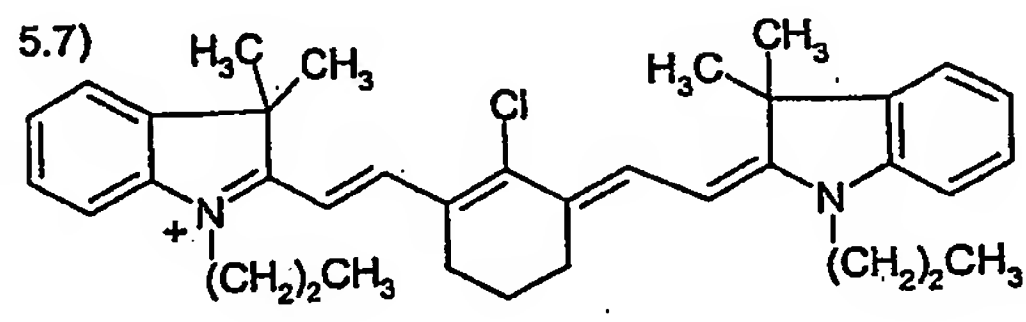
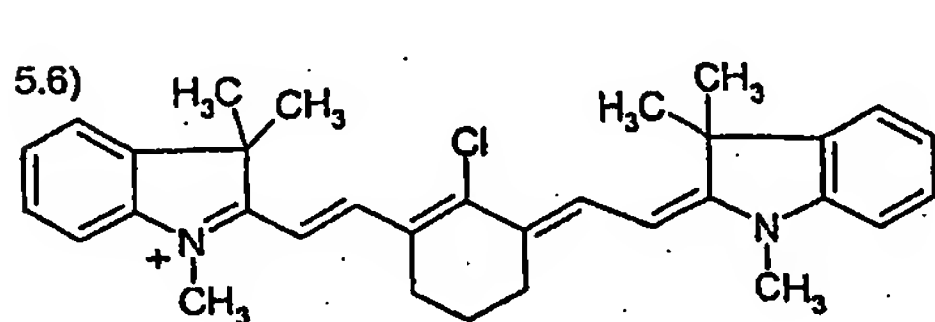
20

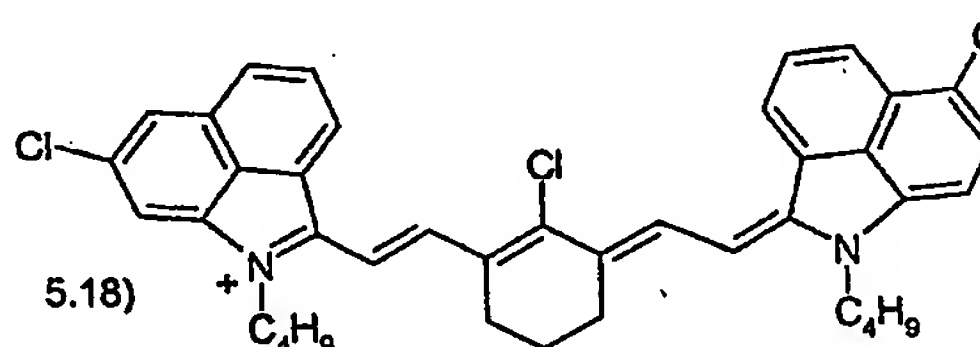
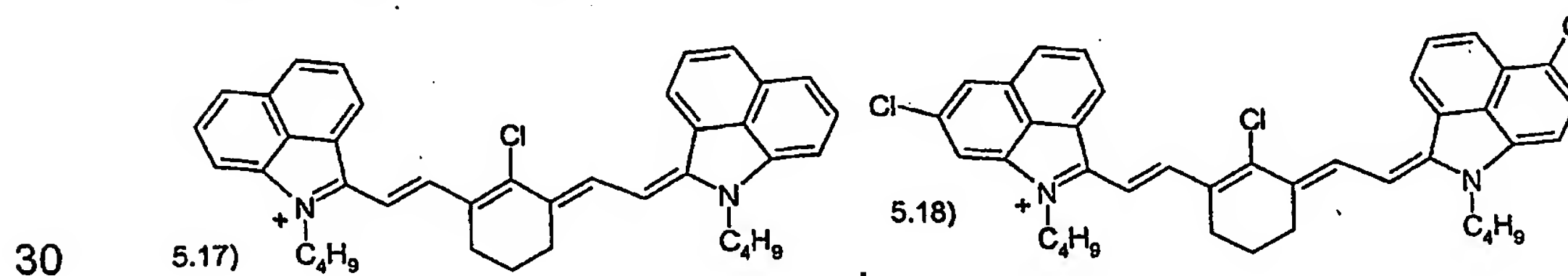
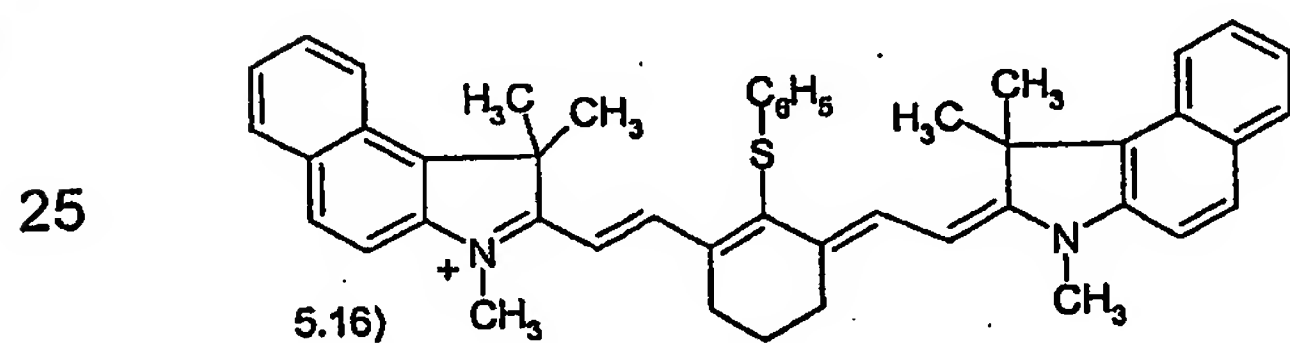
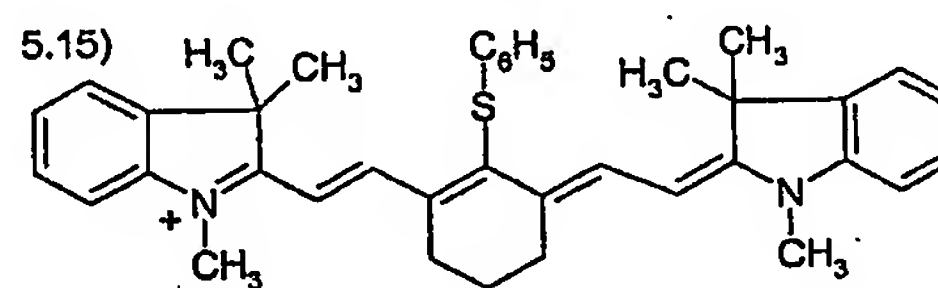
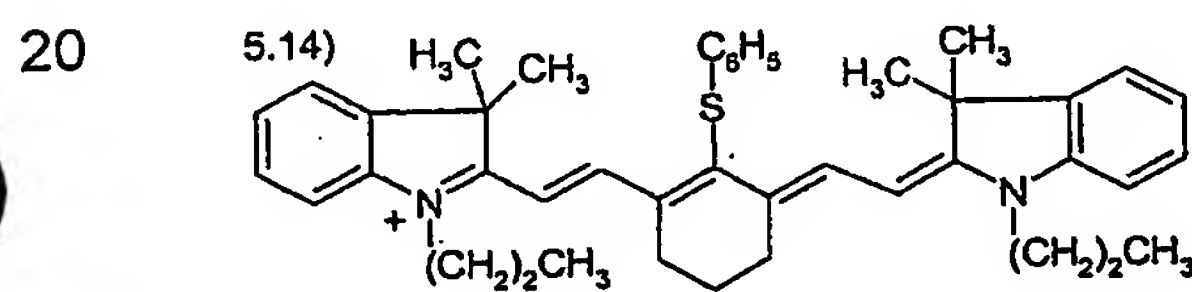
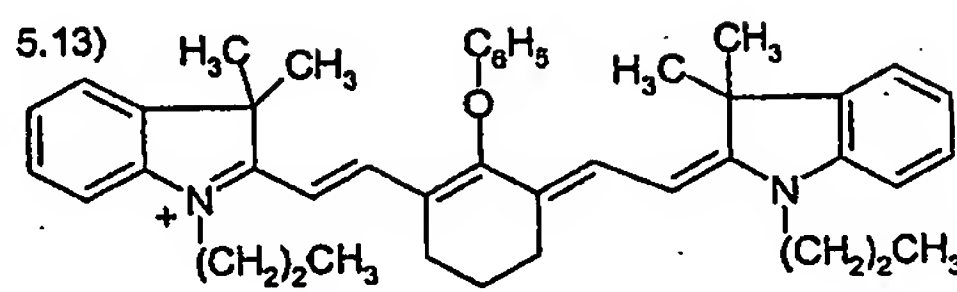
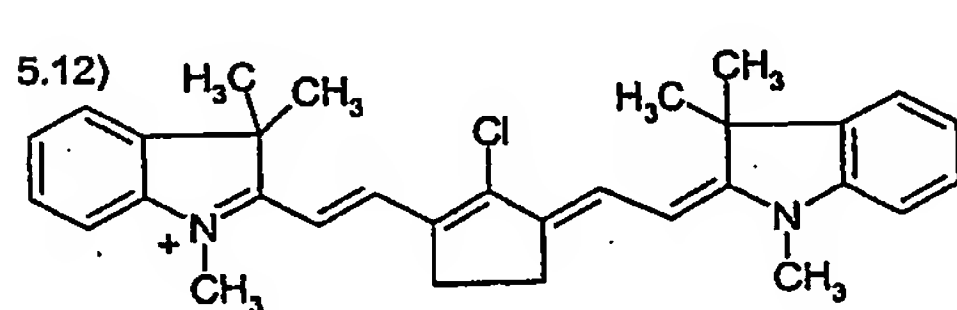
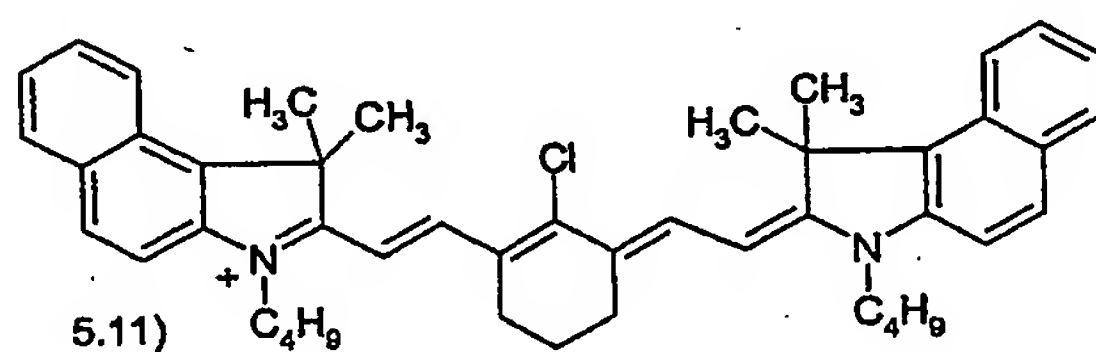
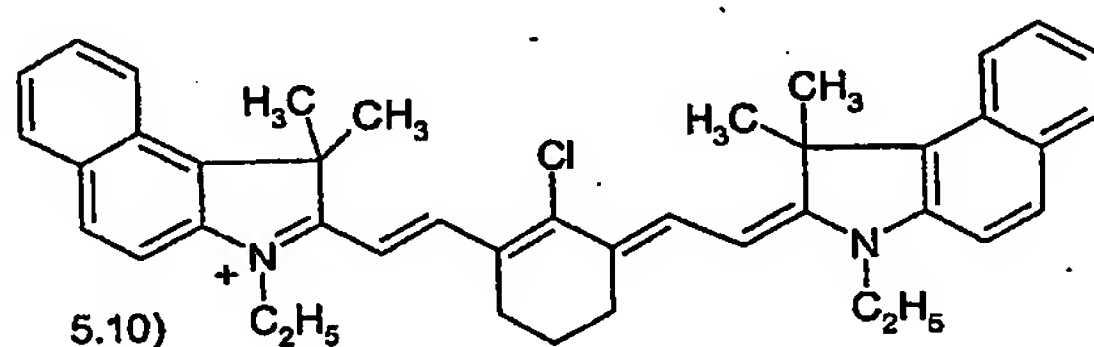
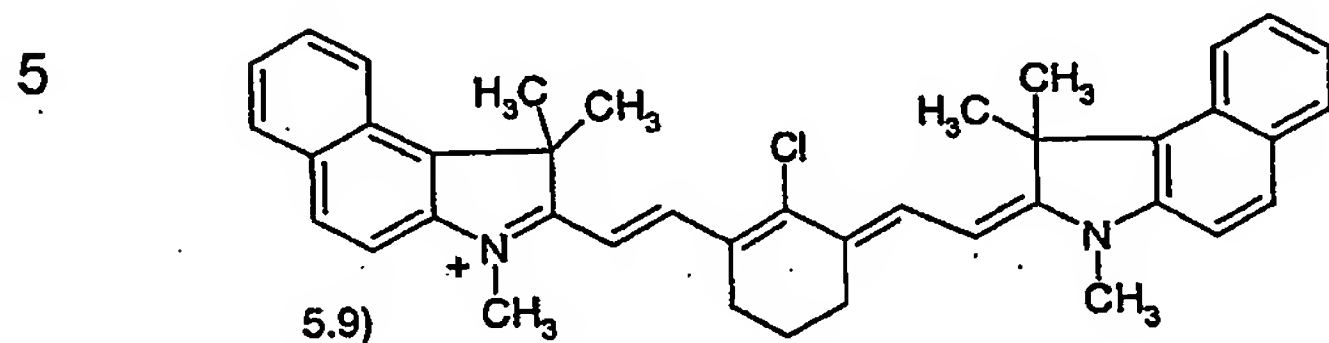
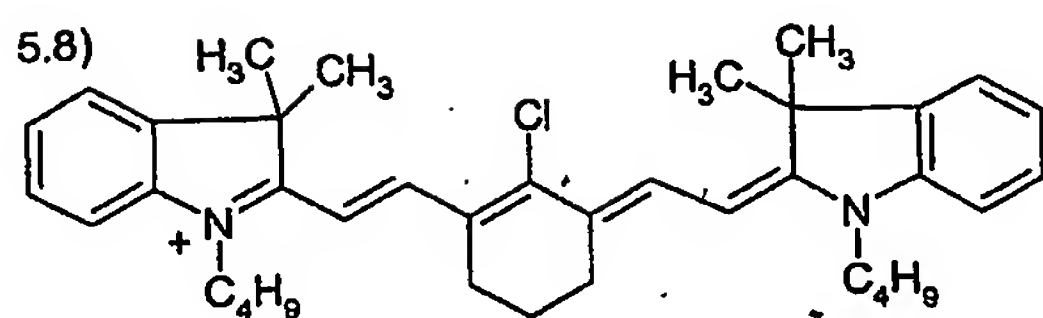


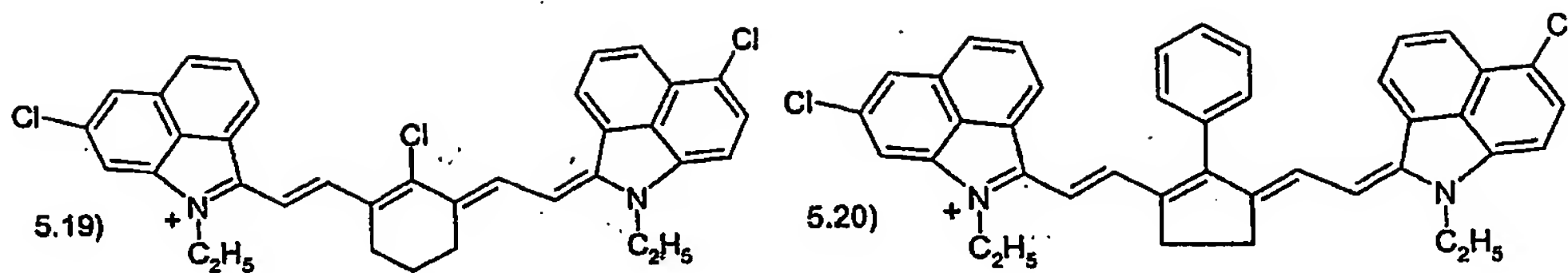
25



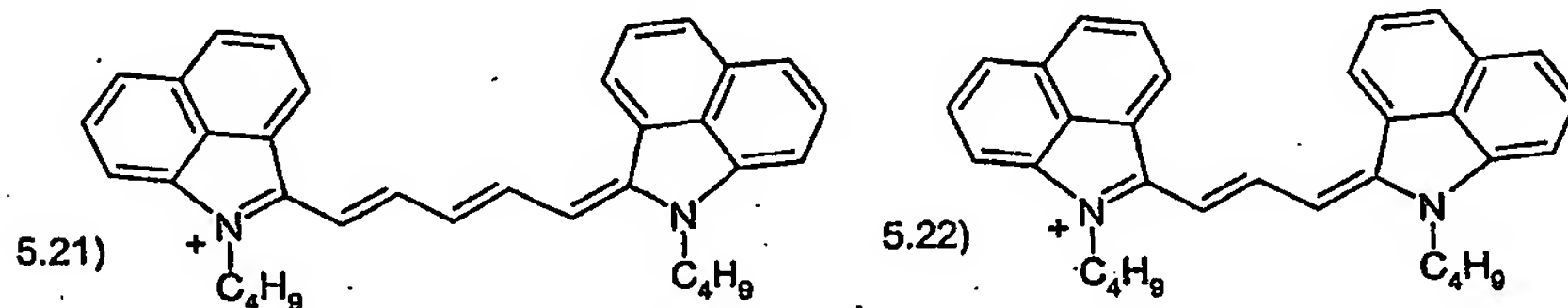
30



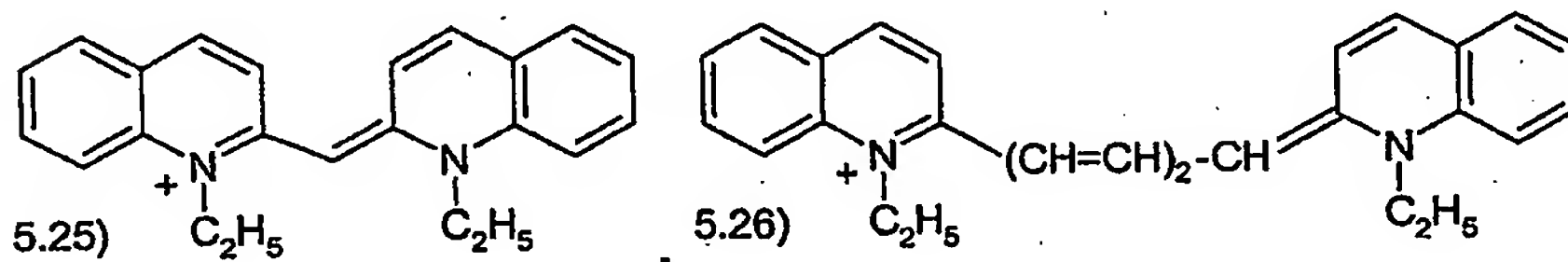
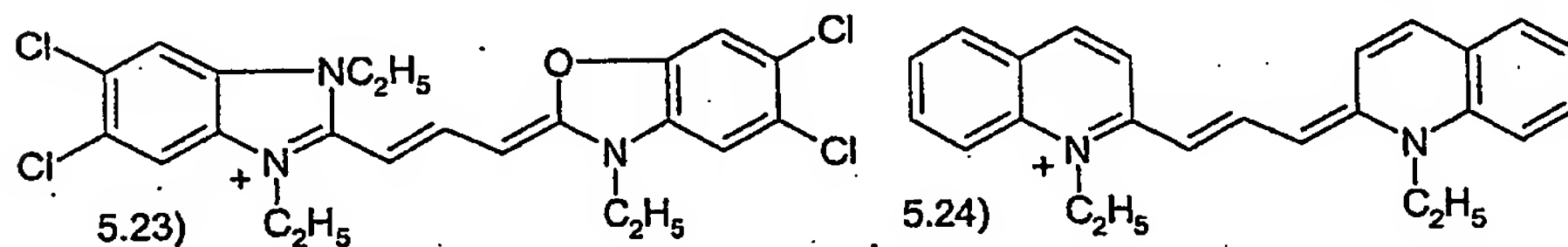




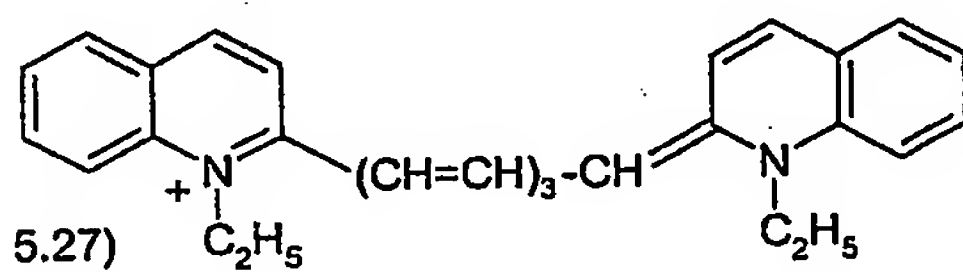
5



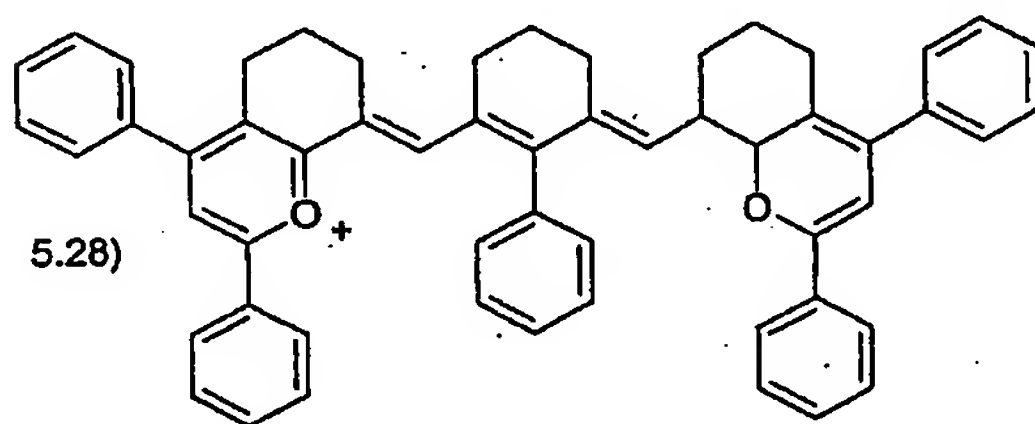
10



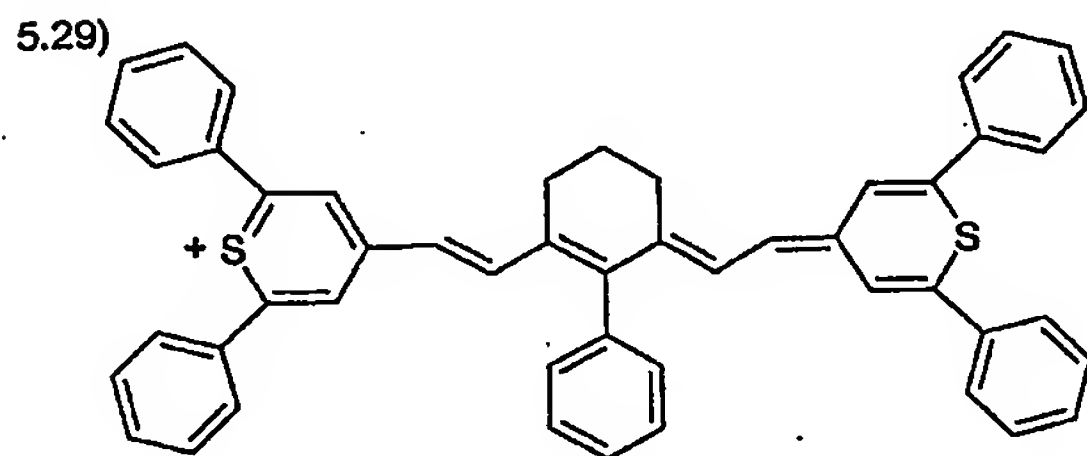
15



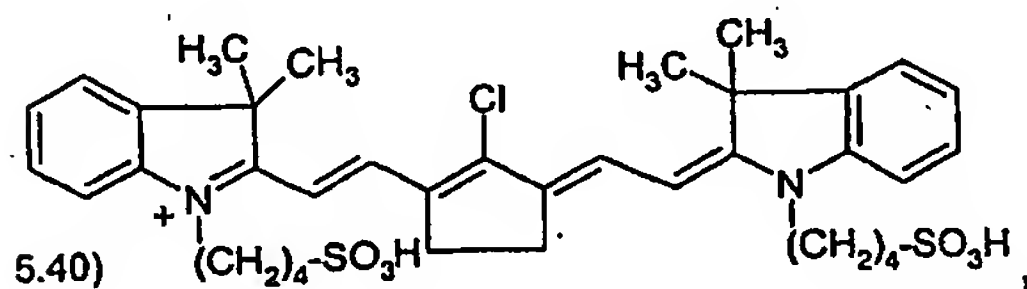
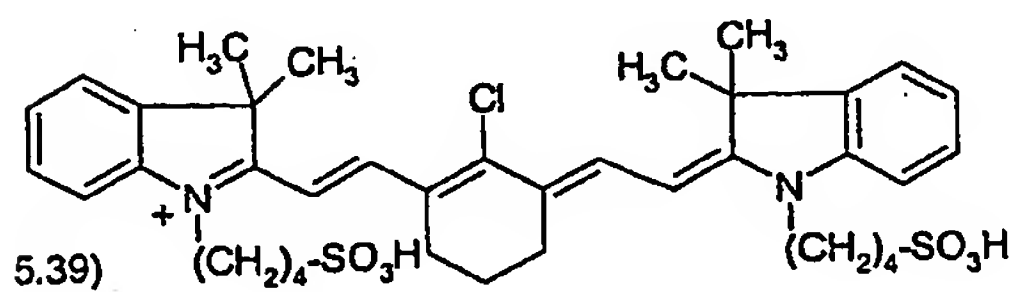
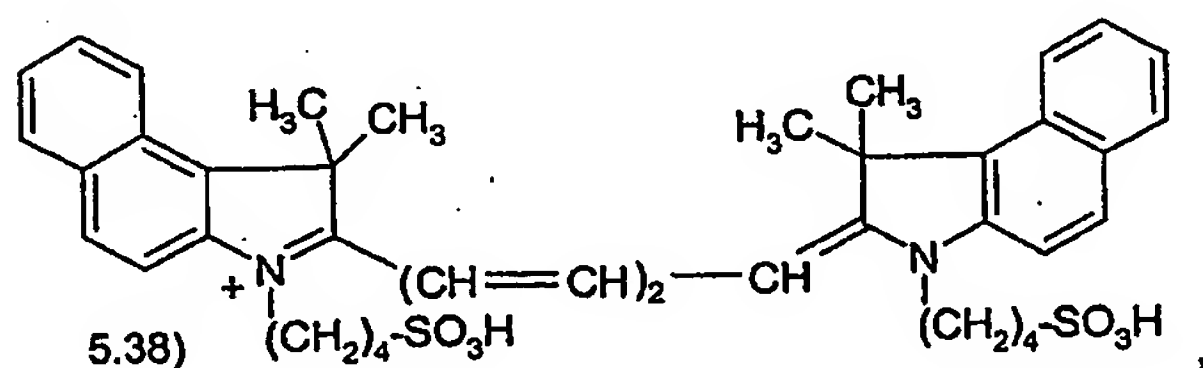
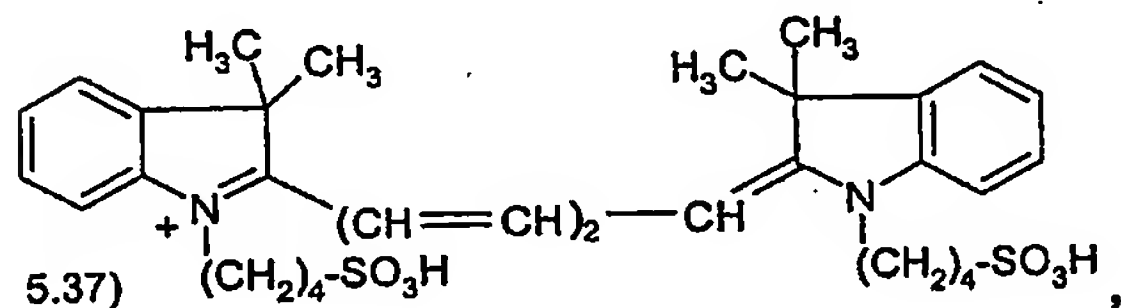
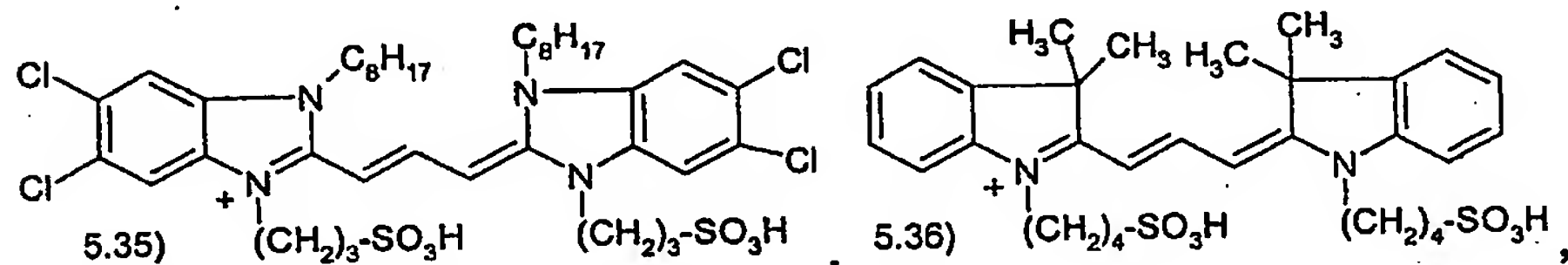
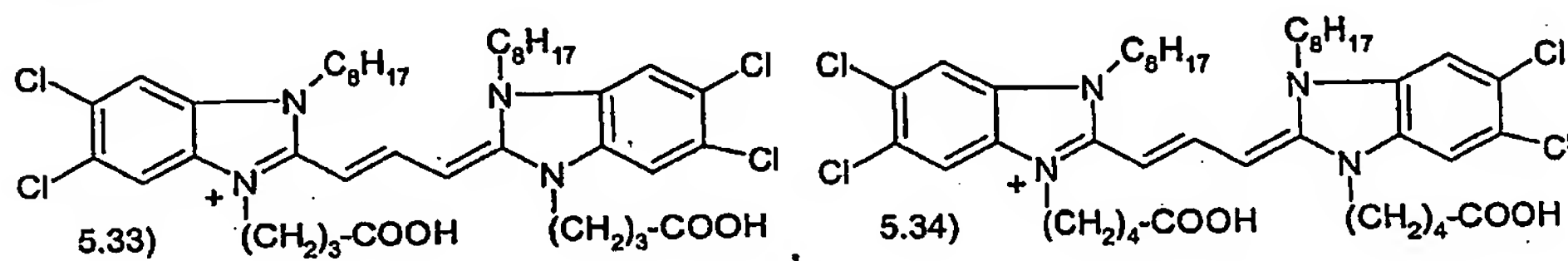
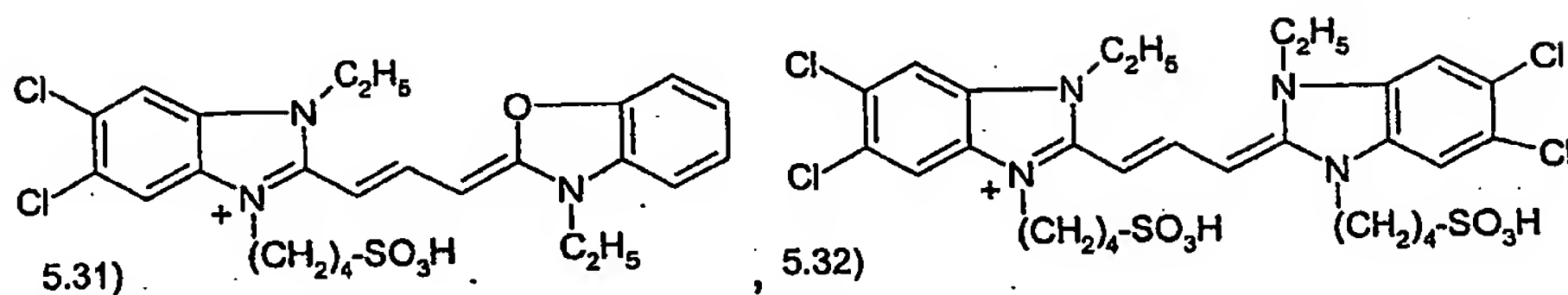
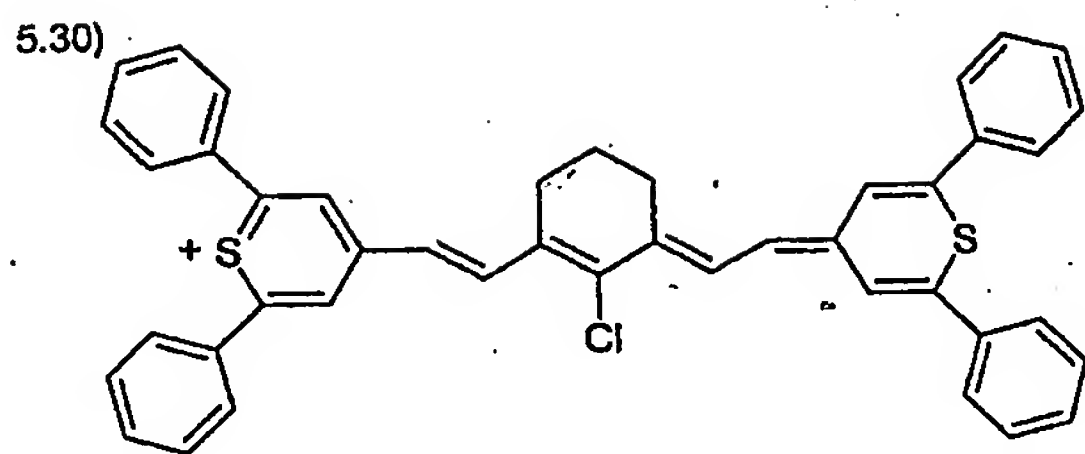
20

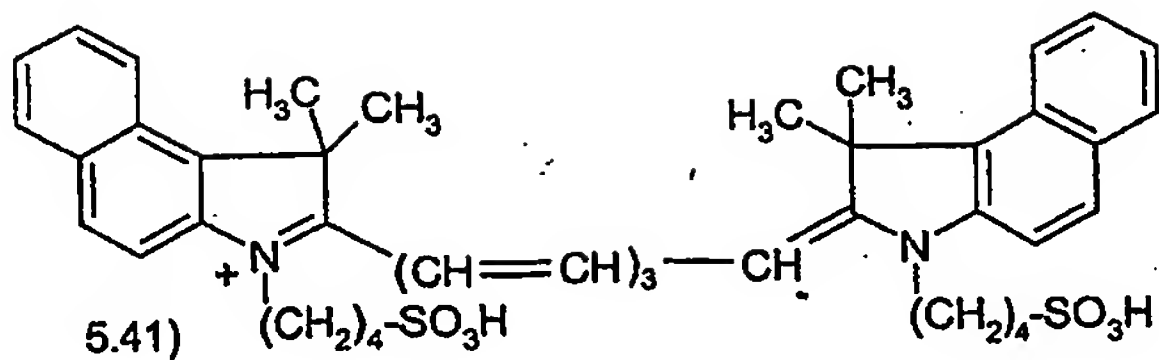


25

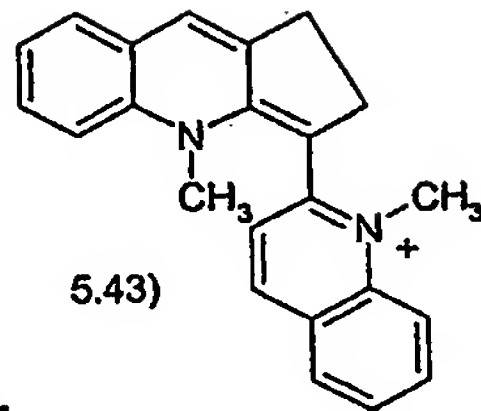
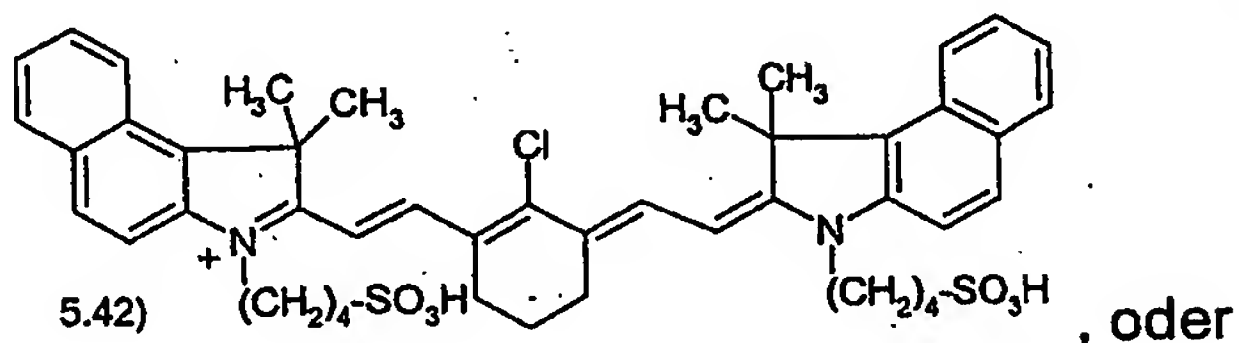


30





5

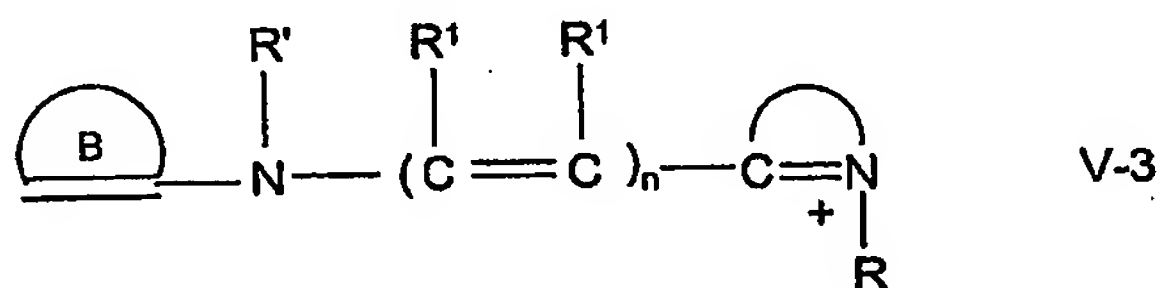


10

Die Kationen 5.31) bis 5.42) sind als FAB-Salze stabil, da HFAB eine sehr starke Säure ist und damit die jeweiligen COOH- oder SO₃H-Gruppe in den Verbindungen protoniert bleiben können.

15

Bevorzugte Kationen von Azacarboxyaninfarbstoffen können durch die Formel V-3



20

beschrieben werden, wobei

n 1 oder 2,

R' Wasserstoff oder Alkyl,

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

und

25

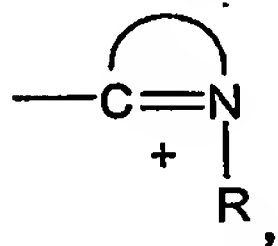
R' jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAlyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet.

30

Die jeweiligen Radikale R und/oder R¹ können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Das Ringsystem, dargestellt durch

5



bedeutet einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

10

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen. Ein besonders bevorzugtes Ringsystem ist 3,3-Dimethyl-3H-indol.

20

Das Ringsystem, dargestellt durch



25

bedeutet einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Carbocyclus mit 5 bis 14 Ringgliedern oder einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der carbo- oder heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

30

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Aryl.

n ist bevorzugt 1.

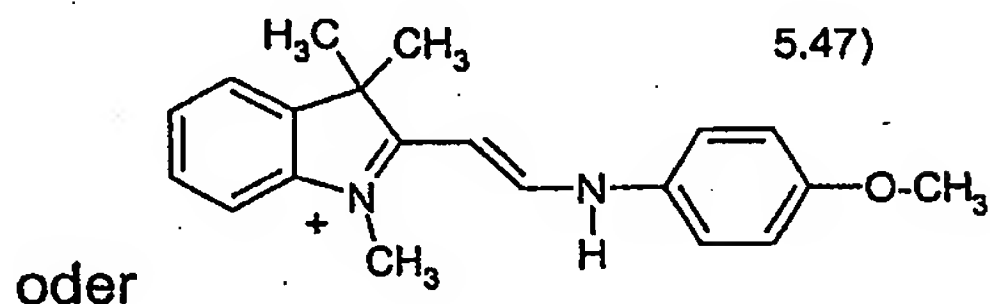
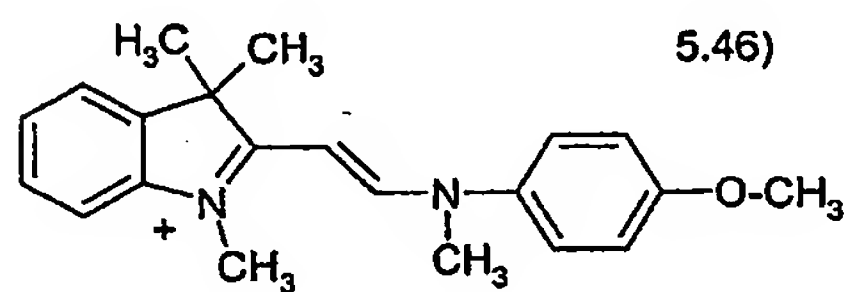
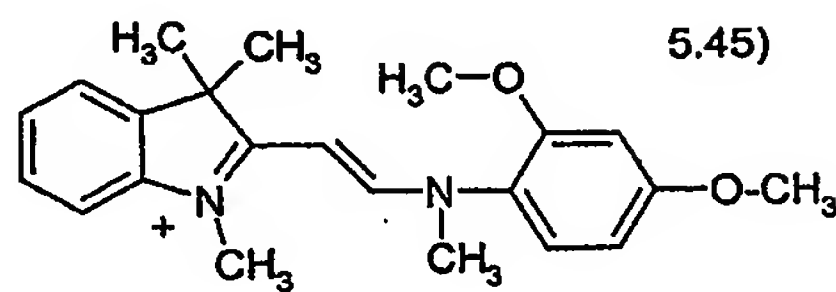
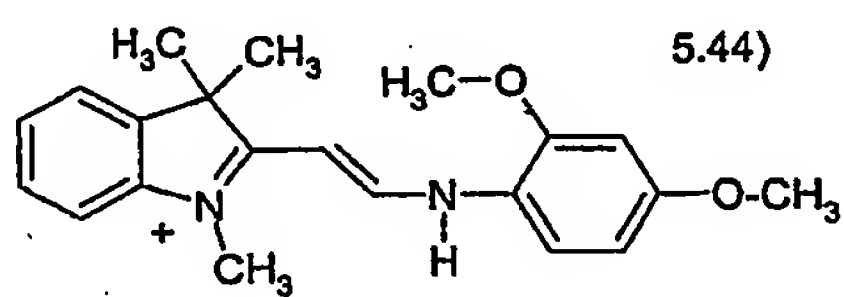
R¹ in Formel V-3 ist bevorzugt H oder Alkyl.

R ist in Formel V-3 bevorzugt Alkyl.

5

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Azacarbocyaninfarbstoffe sind:

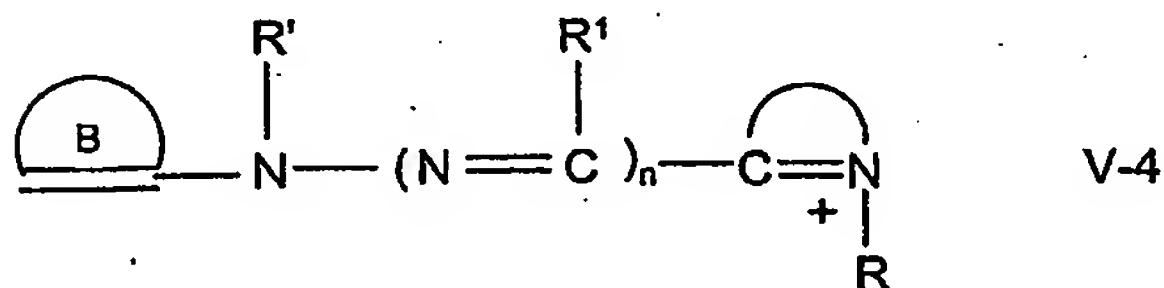
10



15

Bevorzugte Kationen von Diazacarbocyaninfarbstoffen können durch die Formel V-4

20



beschrieben werden, wobei

n 1,

R' Wasserstoff oder Alkyl,

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

25

und

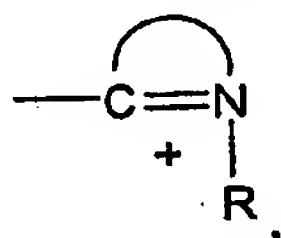
R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet.

30

Die jeweiligen Radikale R und/oder R¹ können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Das Ringsystem, dargestellt durch

5



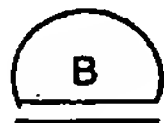
bedeutet einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

10

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen. Ein besonders bevorzugtes Ringsystem ist 3,3-Dimethyl-3H-indol.

20

Das Ringsystem, dargestellt durch



25

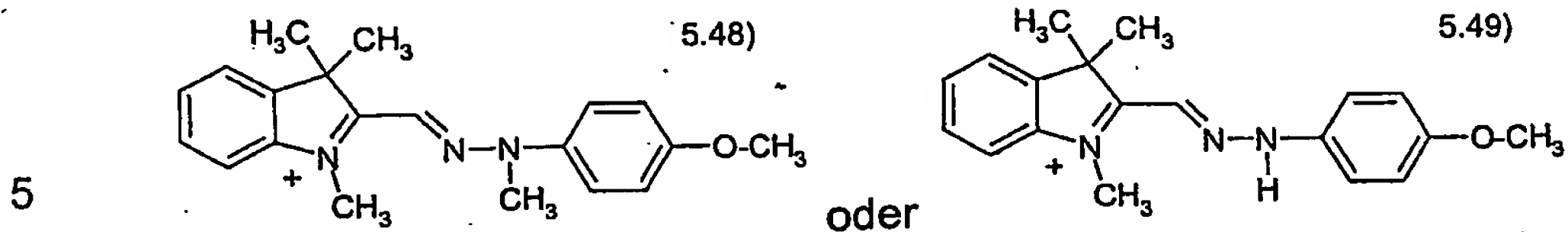
bedeutet einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Carbocyclus mit 5 bis 14 Ringgliedern, der ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann, vorzugsweise Aryl.

R¹ in Formel V-4 ist bevorzugt H oder Alkyl.

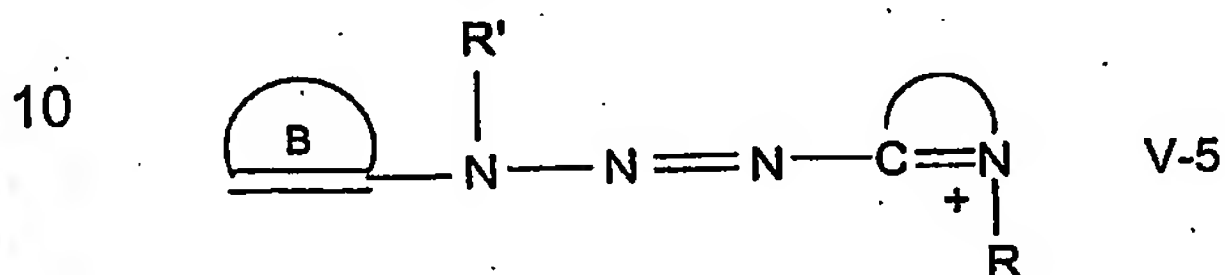
R in Formel V-4 ist bevorzugt Alkyl.

30

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Diazacarbocyaninfarbstoffe sind:



Bevorzugte Kationen von Triazacarbocyaninfarbstoffen können durch die Formel V-5



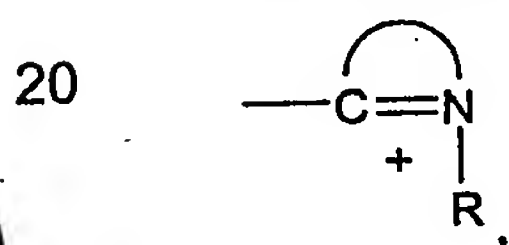
beschrieben werden, wobei

R' Wasserstoff oder Alkyl und

15 R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet.

Die jeweiligen Radikale R und/oder R' können jeweils mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Das Ringsystem, dargestellt durch



bedeutet einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

30 Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, α -Pyran, γ -Thiopyran, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen

Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

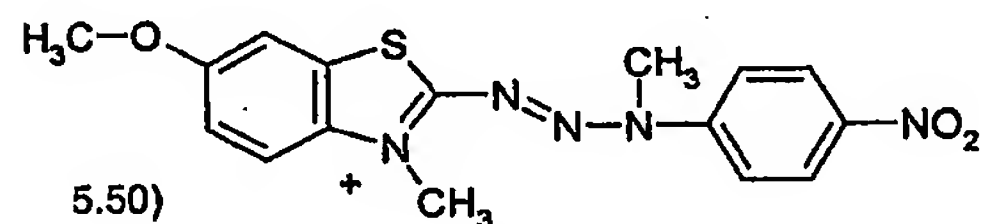
5 Ein besonders bevorzugtes Ringsystem ist Benzothiazol.

Das Ringsystem, dargestellt durch

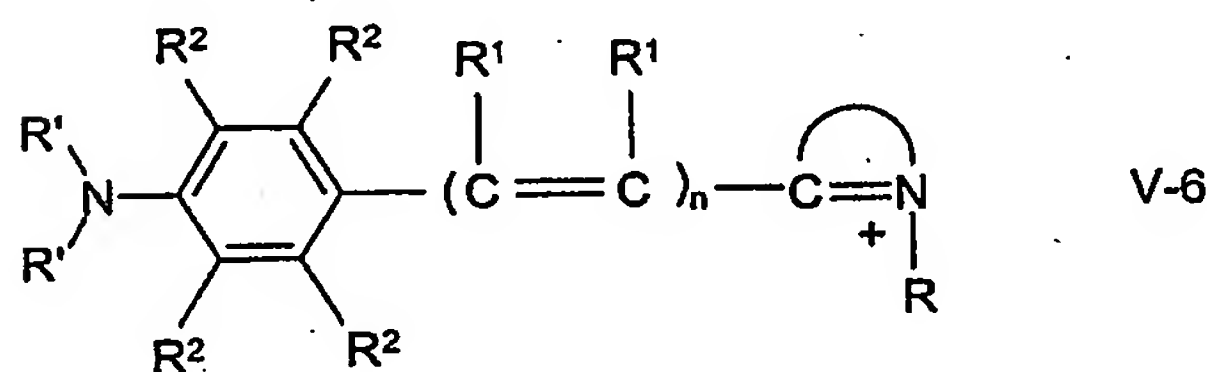


10 bedeutet einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Carbocyclus mit 5 bis 14 Ringgliedern, der ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann, vorzugsweise Aryl.
R ist in Formel V-5 bevorzugt Alkyl.

15 Ein besonders bevorzugtes Kation CAT⁺ aus der Gruppe der Triazacarbocyaninfarbstoffe ist:



20 Bevorzugte Kationen von Hemicyaninfarbstoffen können durch die Formel V-6



25

beschrieben werden, wobei

n 1, 2, 3, 4 oder 5,

R' jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl,

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl,

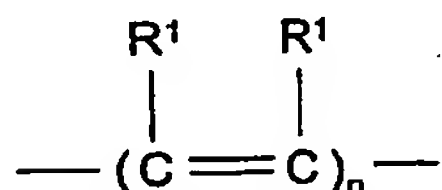
30

R^2 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, NO_2 , NH_2 , NHAlkyl oder N(Alkyl)_2

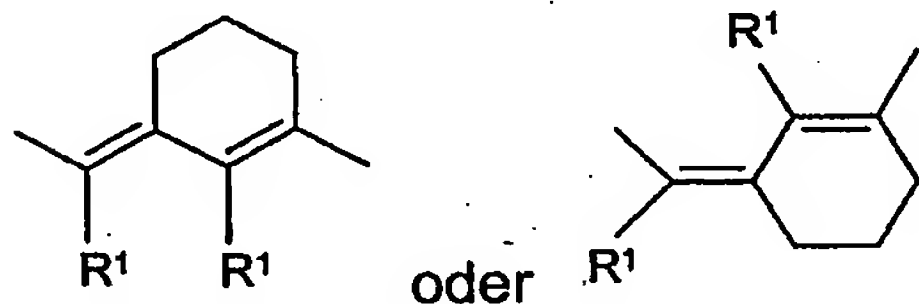
und

R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder
 5 vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAlkyl , N(Alkyl)_2 , C(O)H , C(O)Alkyl , C(O)Aryl , CN, N=N-Aryl , P(Aryl)_2 , NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet.

Die jeweiligen Radikale R, R^1 und/oder R^2 können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder
 10 Doppelbindungen verbunden sein. Für den Auszug der Formel

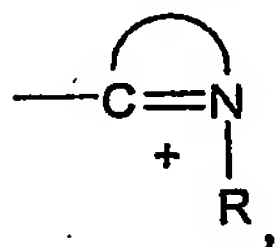


mit $n=2$ bedeutet das, dass sich ein Cyclohexen in der Verbindung befinden kann, wie beispielsweise



wobei das Cyclohexen gegebenenfalls weiter durch Z, wie zuvor
 20 beschrieben, substituiert sein kann.

Das Ringsystem, dargestellt durch



25 bedeutet einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

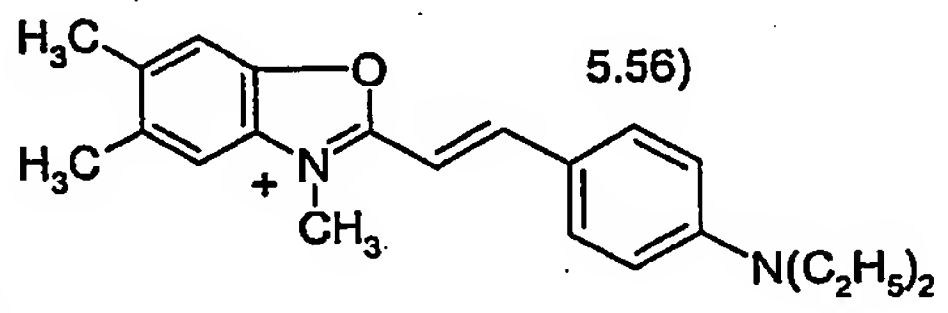
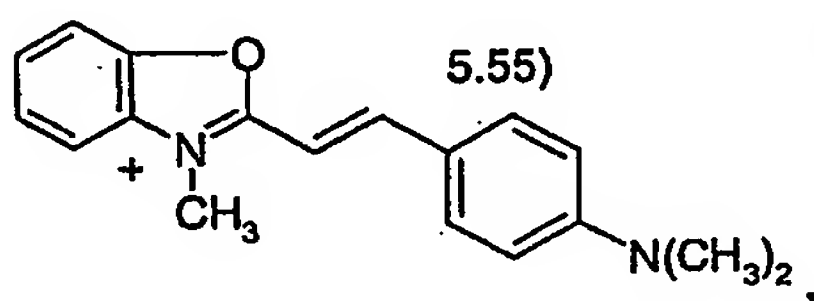
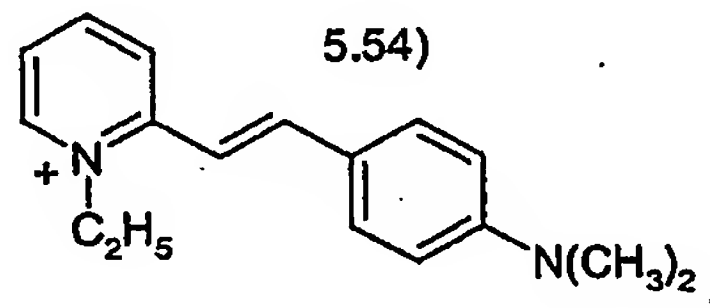
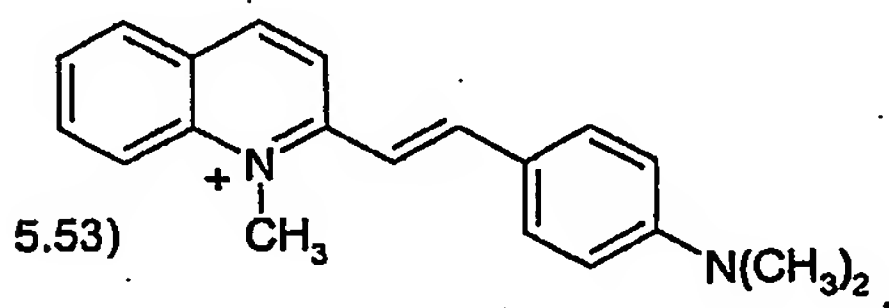
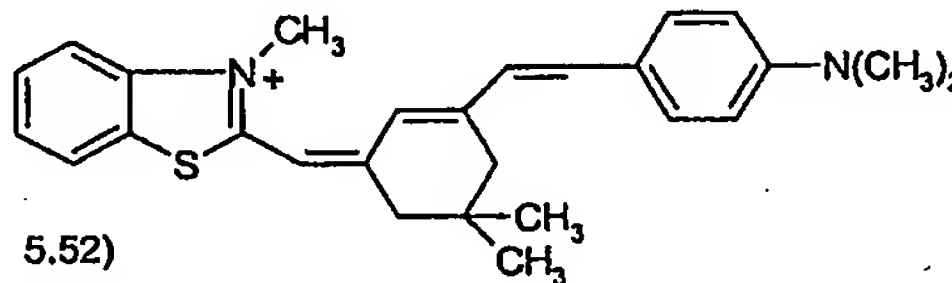
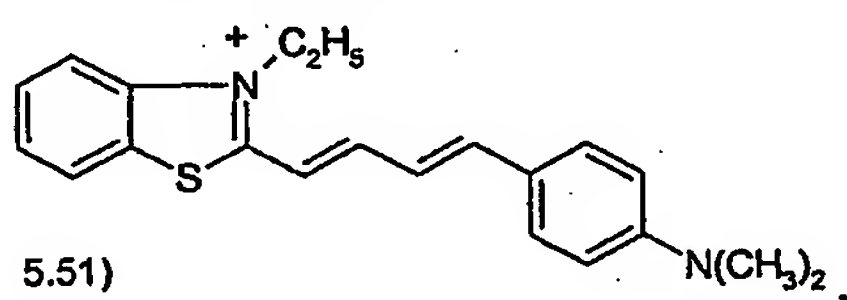
Besonders bevorzugte Ringsysteme sind 3,3-Dimethyl-3H-indol, Benzothiazol, Benzoxazol, Pyridin oder Chinolin, die gegebenenfalls weiter durch Z substituiert sein können. Z ist hierbei besonders bevorzugt Alkyl. n ist bevorzugt 1, 2 oder 3.

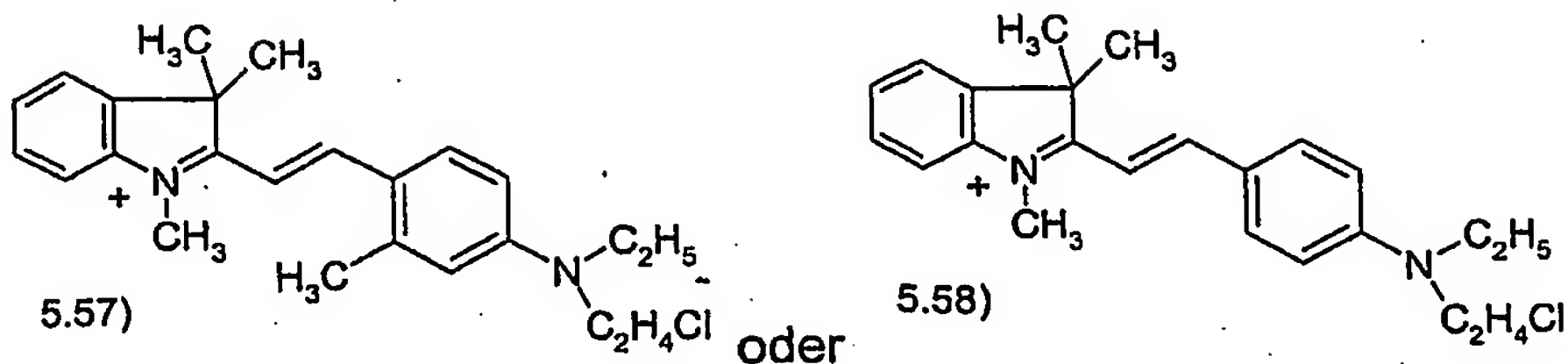
R¹ in Formel V-6 ist bevorzugt Wasserstoff.

R² ist bevorzugt Wasserstoff oder Alkyl.

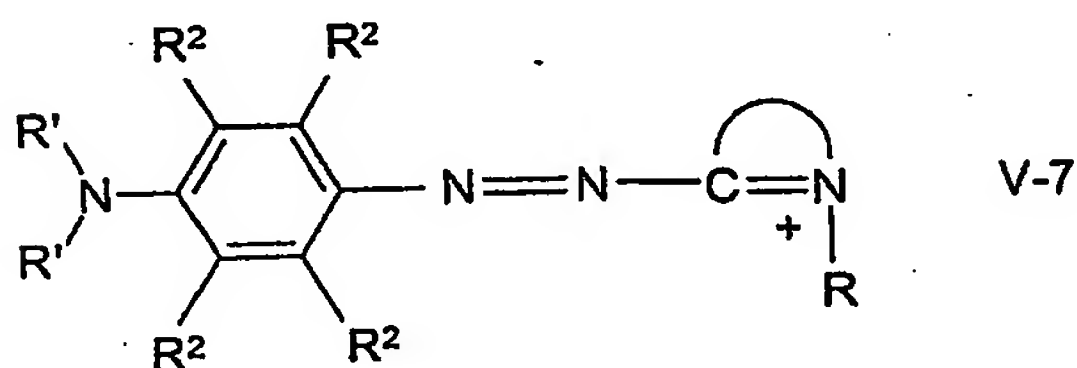
R in Formel V-6 ist bevorzugt Alkyl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Hemicyaninfarbstoffe sind:





Bevorzugte Kationen von Diazahemicyaninfarbstoffen können durch die Formel V-7



beschrieben werden, wobei

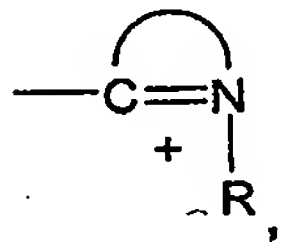
R' jeweils unabhängig voneinander H oder Alkyl,

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

R² jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, NO₂, NH₂, NHAalkyl oder N(Alkyl)₂ bedeutet.

Die jeweiligen Radikale R, R' und/oder R² können jeweils miteinander oder mit einem Substituenten des Ringsystems mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Das Ringsystem, dargestellt durch



bedeutet einen ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern, wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

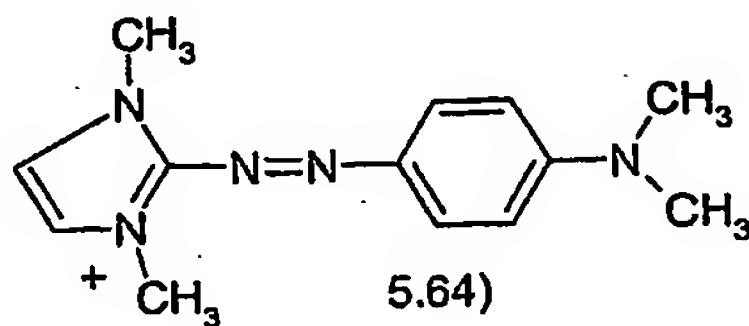
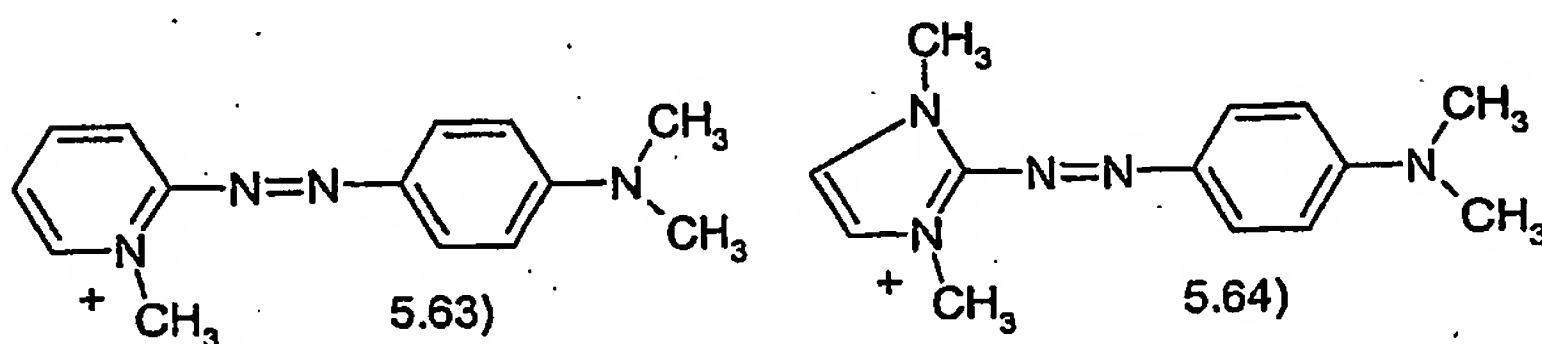
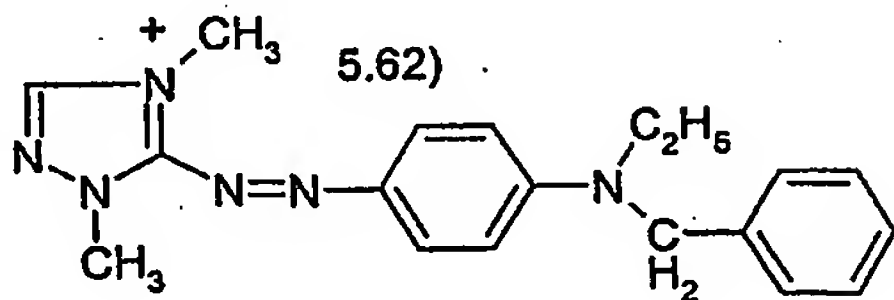
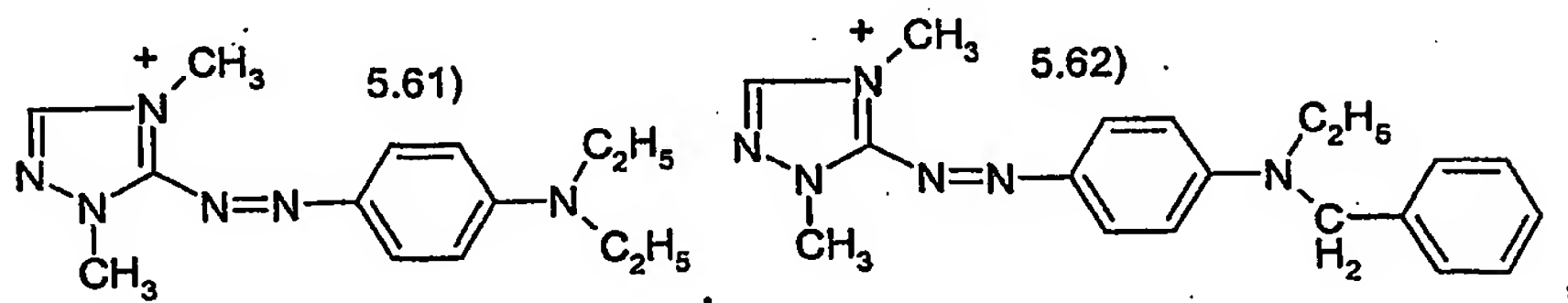
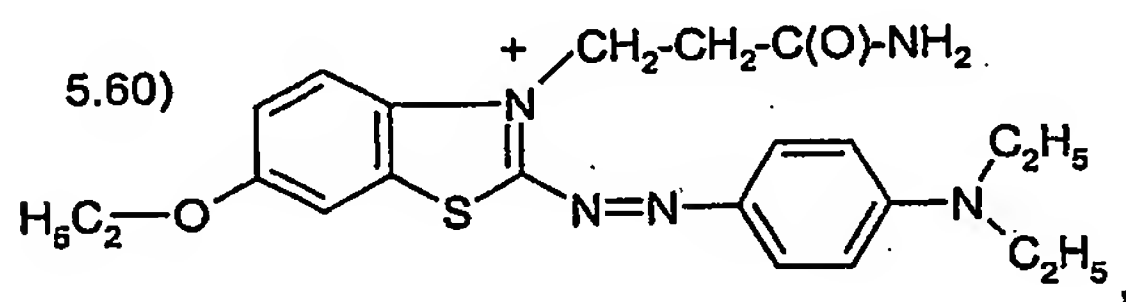
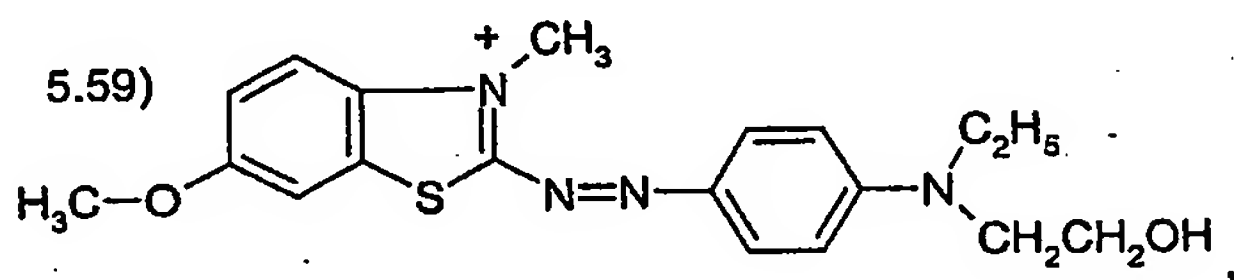
Das Ringsystem bedeutet vorzugsweise Pyridin, Chinolin, Thiazol, Pyrrol, Imidazol oder Oxazol, die weiterhin an ein Phenyl kondensiert sein können. Der Ringschluss kann nicht nur zwischen Stickstoff und dem nebenstehenden Kohlenstoff bestehen, sondern auch zwischen Stickstoff und den in der Kette folgenden Kohlenstoff-Atomen oder den R¹-Resten erfolgen, wenn diese Kohlenstoff enthalten, oder zwischen Kohlenstoff-Atomen mit Bildung von aromatischen Systemen.

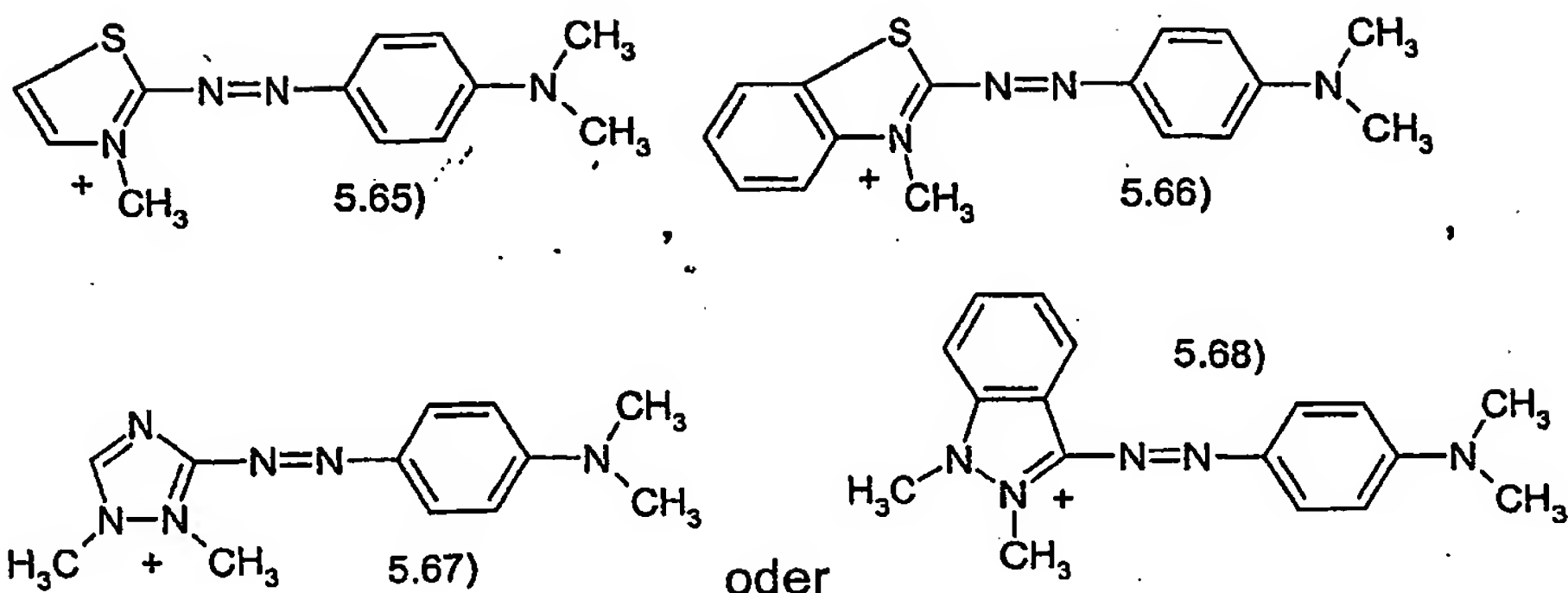
Besonders bevorzugte Ringsysteme sind Thiazol, Benzothiazol, Imidazol, Pyridin, Indazol oder 1,2,4-Triazol, die gegebenenfalls weiter durch Z substituiert sein können. Z ist hierbei besonders bevorzugt Alkyl.

R² ist bevorzugt Wasserstoff.

R ist jeweils unabhängig in Formel V-7 bevorzugt Alkyl oder durch CONH₂ substituiertes Alkyl.

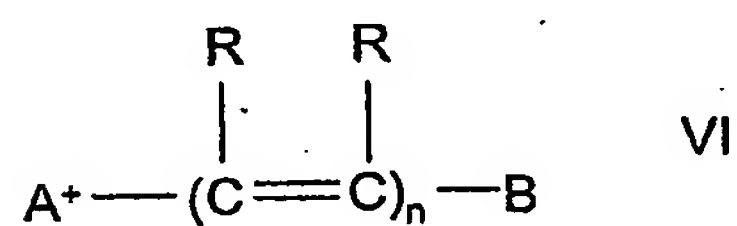
Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Diazahemicyaninfarbstoffe sind:





10 Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Styrylfarbstoffs ist.

15 Bevorzugte Kationen können durch die Formel VI

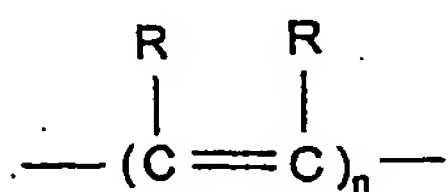


20 beschrieben werden, worin A⁺ ein positiv geladener heterocyclischer Rest, wie zuvor bei Heteroaryl definiert, ist, der teilweise gesättigt sein kann, und B ein carbo- oder heterocyclischer Rest bedeutet, wobei jeweils eine oder mehrere Doppelbindungen enthalten sind,

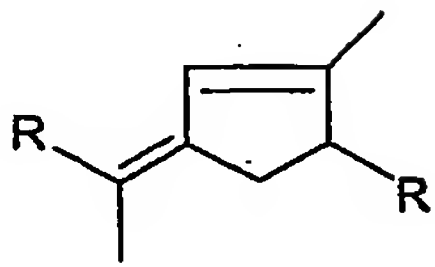
n 1, 2 oder 3 und

25 R jeweils unabhängig voneinander H, F, Cl, Br oder Alkyl bedeutet, wobei nebeneinanderstehende R gegebenenfalls einen ungesättigten mono- oder bicyclischen Rest bilden können.

Für den Auszug der Formel



30 mit n=2 bedeutet das, dass sich ein Cyclopenten in der Verbindung befinden kann, wie beispielsweise

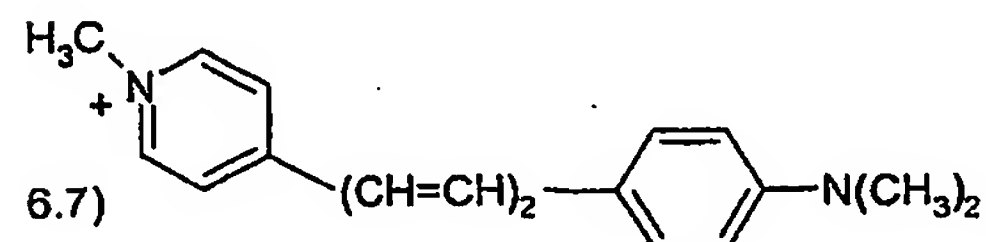
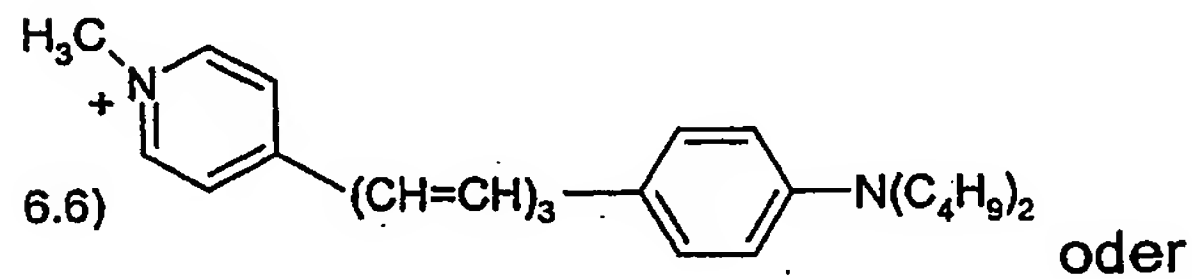
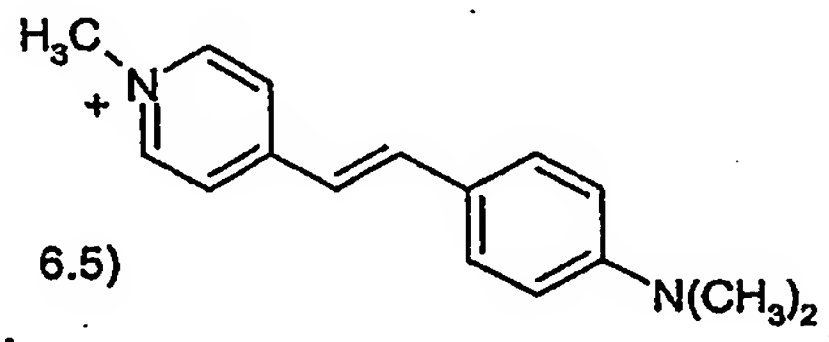
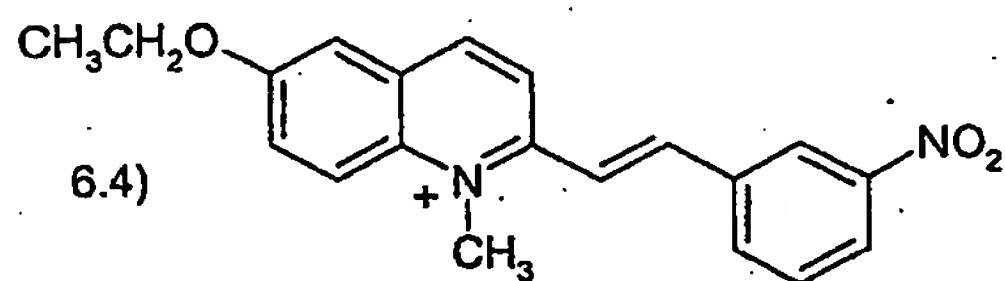
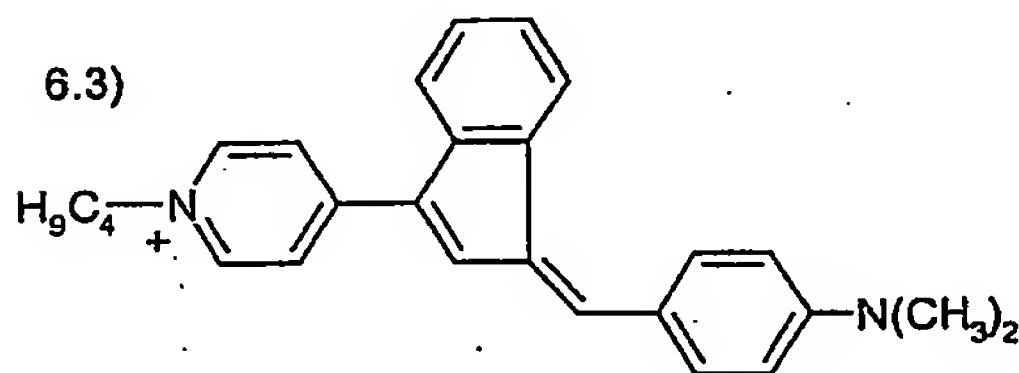
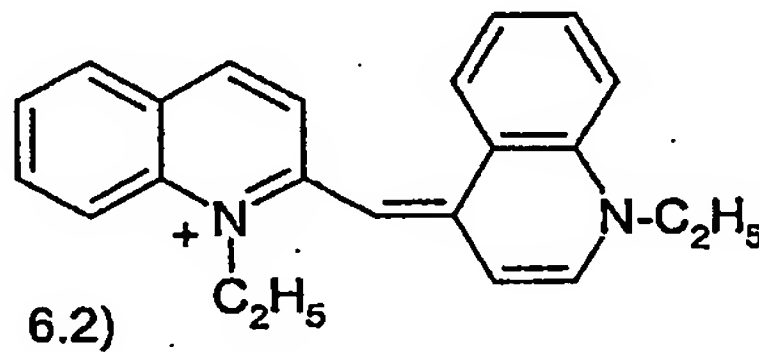
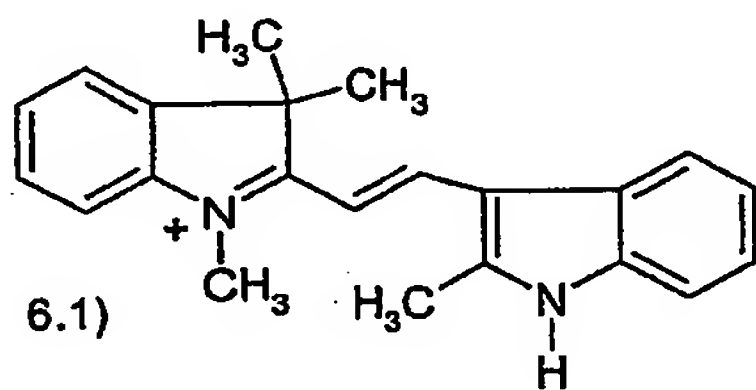


wobei das Cyclopenten gegebenenfalls weiter durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann.

Hemicyaninfarbstoffe, wie zuvor definiert, sind ausgeschlossen.

R bedeutet bevorzugt H.

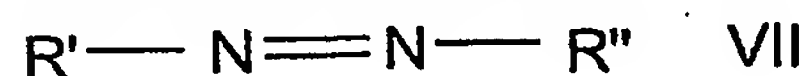
Bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Styrylfarbstoffe sind:



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines kationischen Azofarbstoffs ist.

5

Bevorzugte Kationen können durch die Formel VII



beschrieben werden,

10

worin R' und R'' jeweils unabhängig voneinander Aryl oder Heteroaryl ist, wie zuvor definiert, und einer der beiden aromatischen Kerne positiv geladen ist.

Enthält das Farbstoffmolekül 2 Azogruppen, so entsteht ein Bisazofarbstoff, bei 3 Azogruppen ein Triazofarbstoff.

15

Diazahemicyaninfarbstoffe sind hierbei ausgeschlossen.

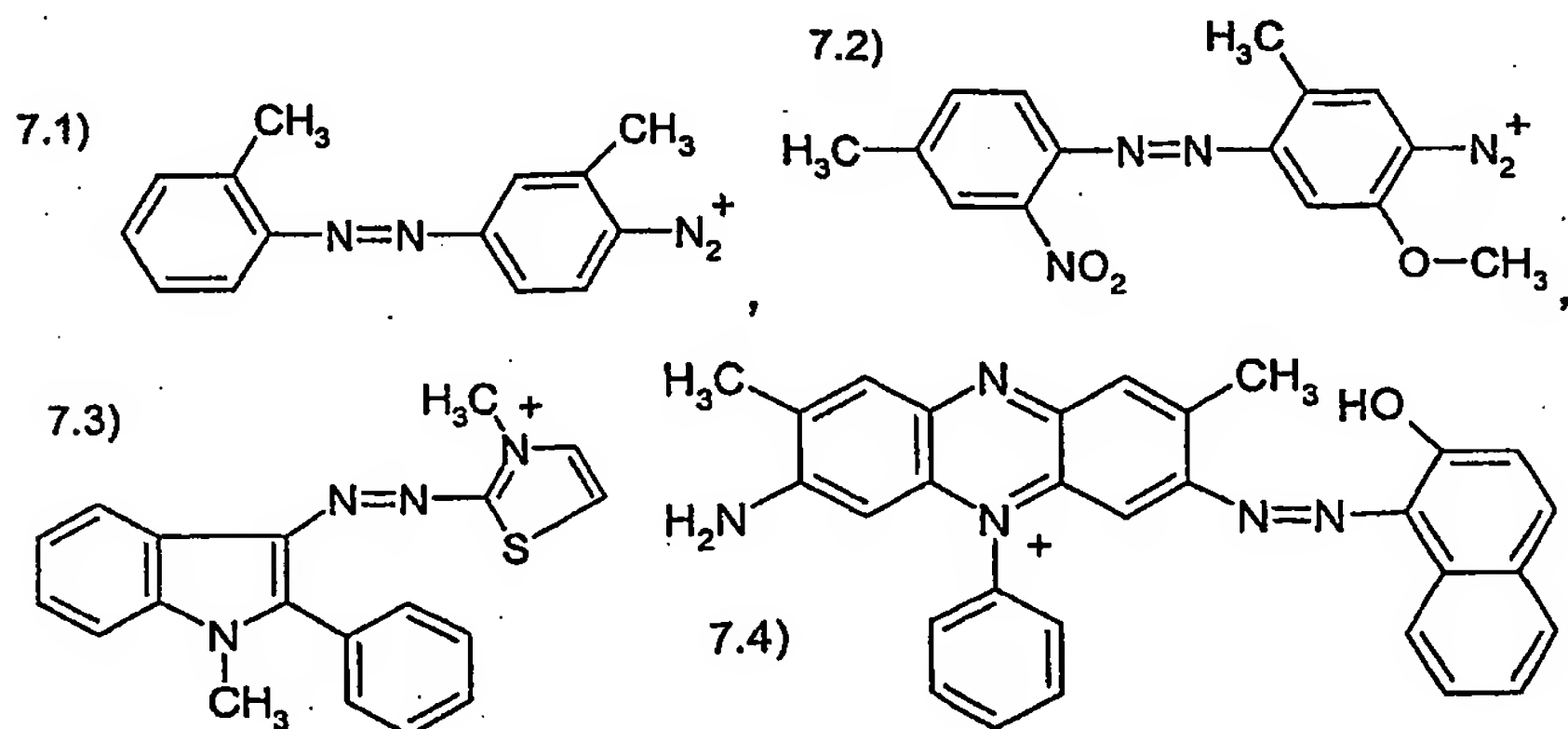
R' ist besonders bevorzugt durch N₂⁺-substituiertes Phenyl, wobei der Phenylring weiter durch Alkyl oder OAlkyl substituiert sein kann, Thiazolyl oder Phenazinyll.

R ist besonders bevorzugt Aryl oder Thienyl.

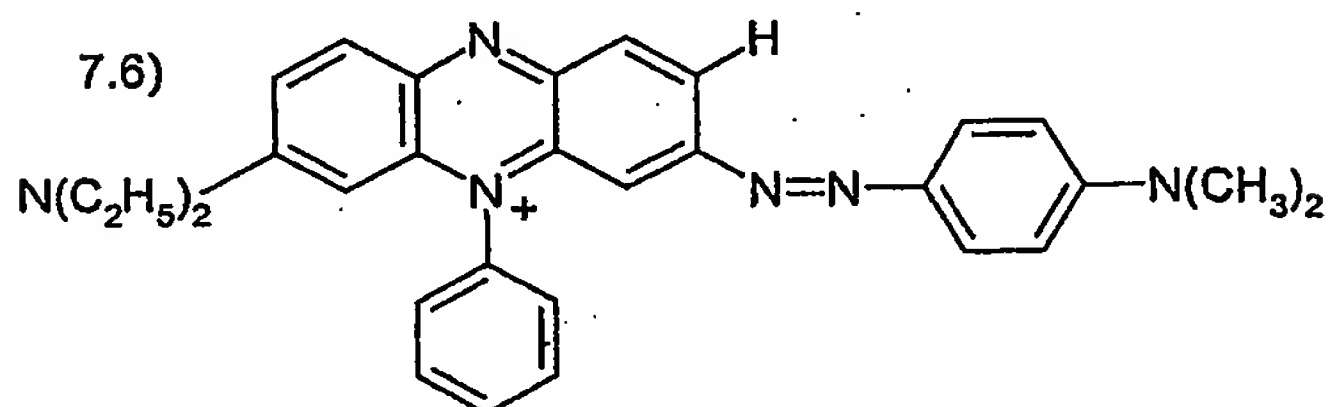
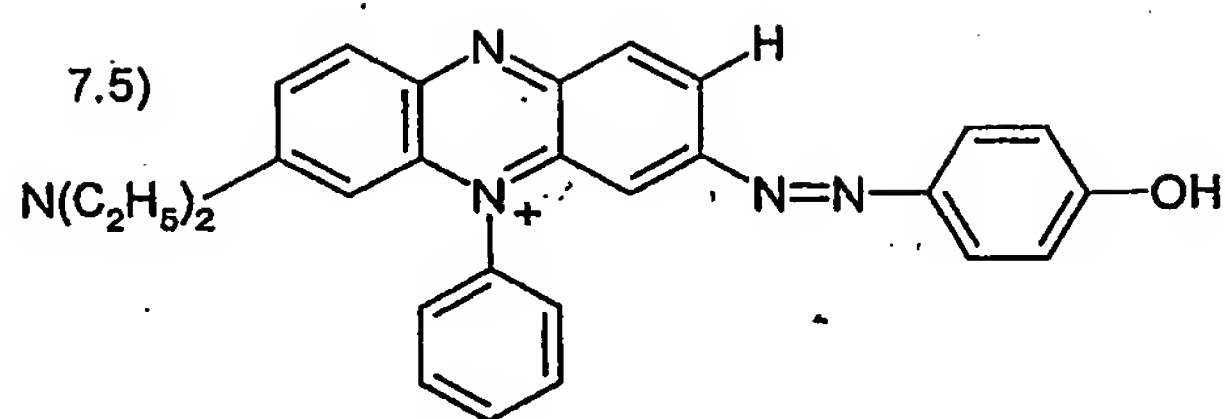
20

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Azofarbstoffe sind:

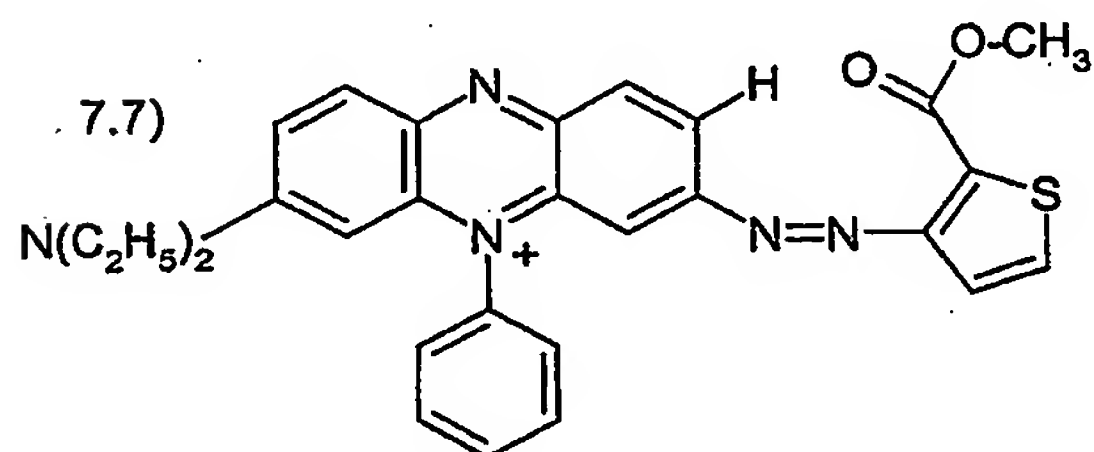
25



30

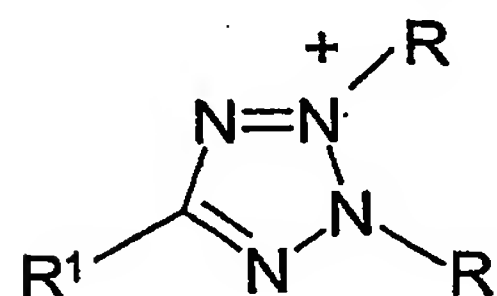


oder



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Tetrazoliumfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel VIII



VIII

beschrieben werden,

R jeweils unabhängig voneinander Aryl oder Heteroaryl und

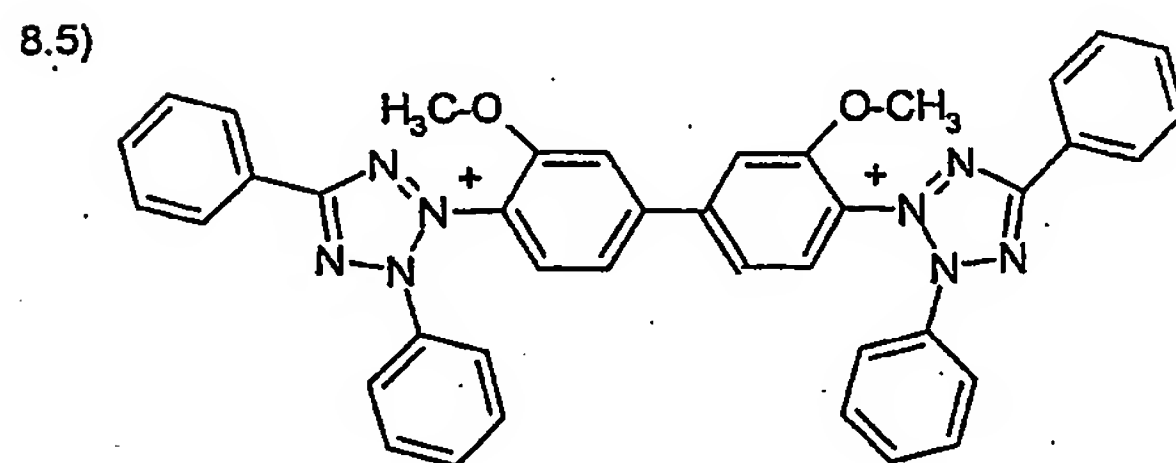
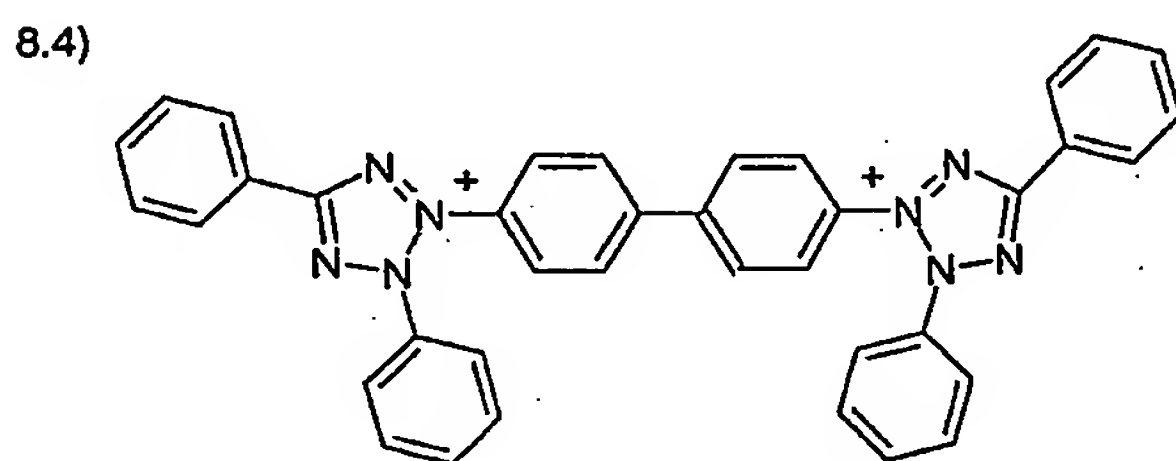
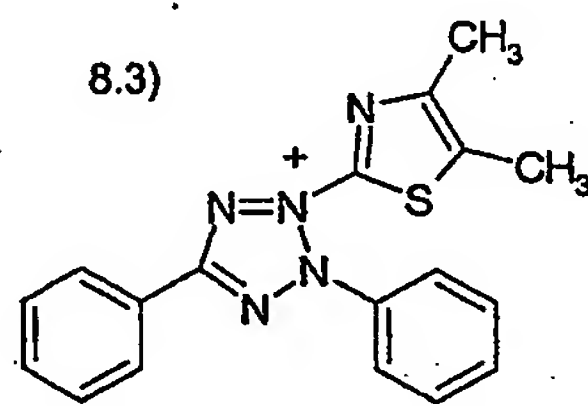
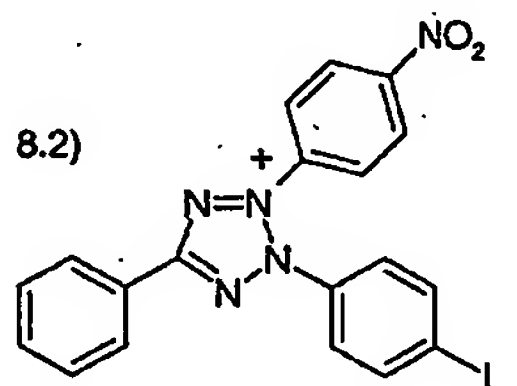
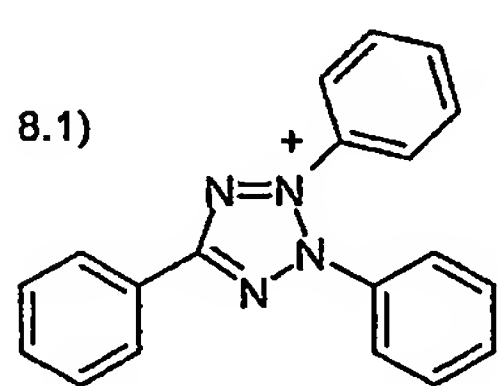
R¹ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, Cycloalkenyl, OH, SH, OAlkyl, SAlkyl, SO₂-Alkyl, SO₂-Aryl, COOH, COOAlkyl, COOAryl, C(O)-Aryl, C(O)-Alkyl, C(O)-Heteroaryl, C(O)NHAalkyl,

C(O)NHAryl, C(O)N(Alkyl)(Aryl), C(O)N(Alkyl)₂, NH₂, NHAkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, N=NOH, N=NOAlkyl, N=N-Aryl, NHCOAlkyl, NHCOAryl, NHSO₂Alkyl, NHSO₂Aryl, P(Phenyl)₃, CN, F, Cl oder Br bedeutet.

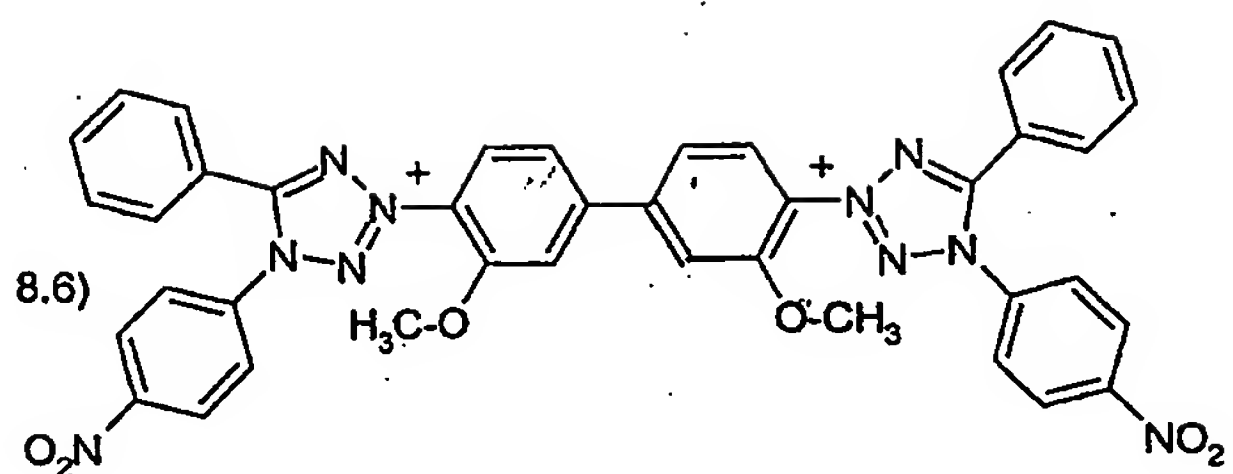
5 Besonders bevorzugt ist R¹ Phenyl und R jeweils unabhängig voneinander Aryl oder Heteroaryl.

Nebenstehende Substituenten R oder R¹ können miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

10 Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Tetrazoliumfarbstoffe sind:

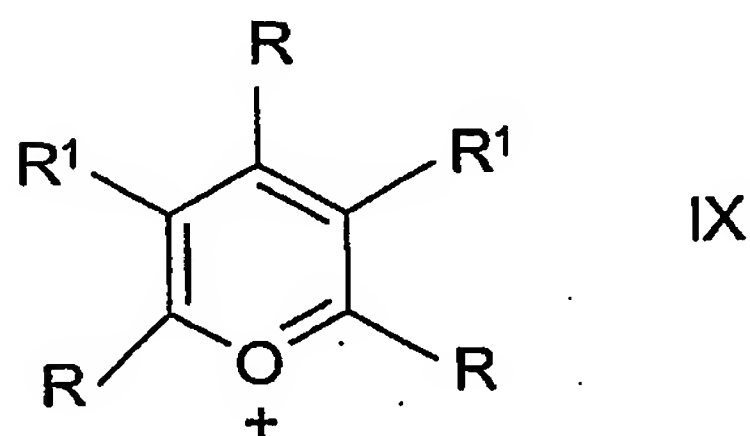


oder



Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Pyryliumfarbstoffs ist.

Bevorzugte Pyrylium-Kationen können durch die Formel IX



beschrieben werden, worin

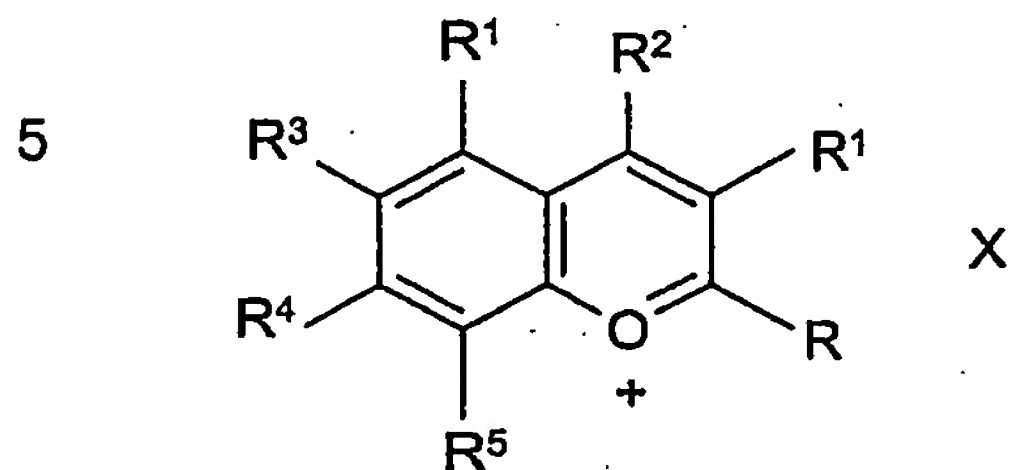
R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, COOH, COOAlkyl, Cl oder Br und

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, COOAlkyl, COOAryl, OC(O)-Aryl, OC(O)-Alkyl, C(O)-H, CONH₂, C(O)NHAalkyl, C(O)NHAryl, C(O)Aryl, C(O)Alkyl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHCOAlkyl, NHCOCF₃, NHCOAryl, NHCOOAlkyl, NO₂, Cl oder Br bedeutet.

Besonders bevorzugt ist R Phenyl.

Nebenstehende Substituenten R oder R¹ können miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Eine bevorzugte Gruppe von Kationen der Formel IX sind Kationen, wobei R und R¹ einen ankondensierten Phenylring bilden, sogenannte Benzopyryliumsalze der Formel X



worin,

10 R Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, COOH, COOAlkyl, Cl oder Br,

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHCOAryl, NHCOOAlkyl, Cl oder Br,

15 R² Wasserstoff, Alkyl, CH₂-Cl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Heteroaryl, Alkenyl, Cycloalkenyl, Alkinyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, COOAlkyl, COOAryl, C(O)H, C(O)Aryl, C(O)Alkyl, C(O)Alkenyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, Cl oder Br,

20 R³ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, C(O)Alkyl, C(O)Alkenyl, CN, C(O)Aryl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, NHCOAlkyl, NHCOCF₃, NO₂, F, Cl, Br oder I,

R⁴ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkenyl, Alkenyl, Aryl, OH, OAlkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, OC(O)Alkyl, OC(O)Aryl, CN, NO₂, Cl, Br oder I und

25 R⁵ Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, NHCOAlkyl, NHCOCF₃, OH, OAlkyl, CN, NO₂, Cl oder Br

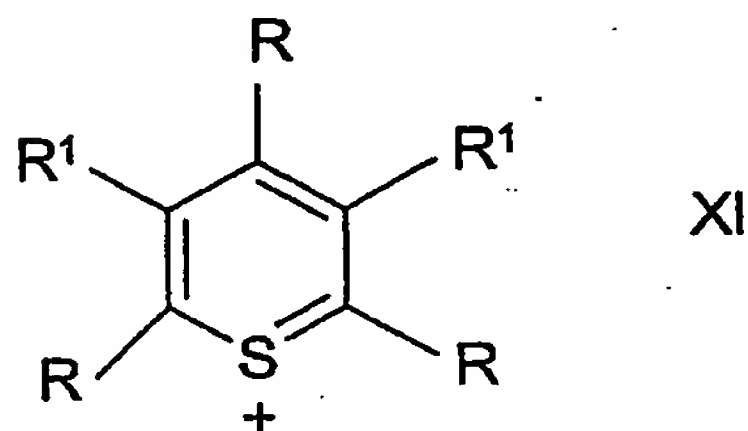
bedeuten.

In Formel X ist R besonders bevorzugt Aryl, R² besonders bevorzugt Alkyl und R¹, R³ bis R⁵ besonders bevorzugt H.

30 Nebestehende Substituenten R, R¹, R², R³, R⁴ oder R⁵ können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Thiopyryliumfarbstoffs ist.

Bevorzugte Thiopyrylium-Kationen können durch die Formel XI



beschrieben werden, worin

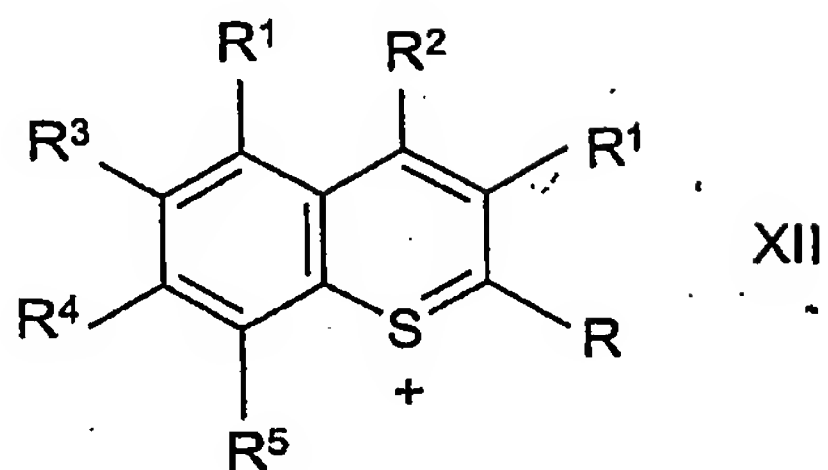
R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, Alkynyl, Heteroaryl, OH, OAlkyl, SAlkyl, SeAlkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, N(Alkyl)(Aryl), N(Aryl)₂, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, COOH, COOAlkyl, CONH₂, CONHAalkyl, CON(Alkyl)₂, CN, Cl oder Br und

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl, Alkenyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, COOH, COOAlkyl, COOAryl, OC(O)-Aryl, OC(O)-Alkyl, CONH₂, CONHAalkyl, CONHAryl, C(S)Alkyl, C(O)Aryl, C(O)Alkyl, NH₂, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, CN, Cl, Br oder I bedeutet.

Besonders bevorzugt ist R jeweils unabhängig voneinander Phenyl oder Wasserstoff und R¹ Wasserstoff.

Nebenstehende Substituenten R oder R¹ können miteinander durch Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

Eine bevorzugte Gruppe von Kationen der Formel XI sind Kationen, wobei R und R¹ einen ankondensierten Phenylring bilden, sogenannte Benzothiopyryliumsalze der Formel XII



5

worin,

R Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkenyl, OAlkyl, SAlkyl, NH_2 ,
NHAalkyl, NHHeteroaryl, $\text{N}(\text{Alkyl})_2$, COOH , COOAlkyl , Cl, Br oder I,

10

R^1 jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, OH,
OAlkyl, SAlkyl, NHAalkyl, $\text{N}(\text{Alkyl})_2$, Cl oder Br,

R^2 Wasserstoff, Alkyl, $\text{CH}_2\text{-Cl}$, Cycloalkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, Heteroaryl,
Alkenyl, Cycloalkenyl, OH, OAlkyl, SAlkyl, COOH , COOAlkyl , COOAryl ,
 OC(O)Alkyl , NH_2 , NHAalkyl, $\text{N}(\text{Alkyl})_2$, NHAryl, CN, F, Cl oder Br,

15

R^3 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, OH, OAlkyl, CN, NO_2 , F, Cl, Br oder
I,

R^4 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, OAlkyl, NH_2 , NHAalkyl, $\text{N}(\text{Alkyl})_2$, CN,
F, Cl, Br oder I und

R^5 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, OH, OAlkyl, CN, F, Cl oder Br
bedeuten.

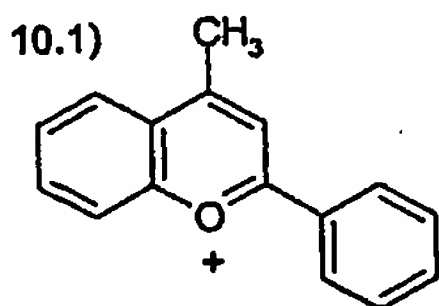
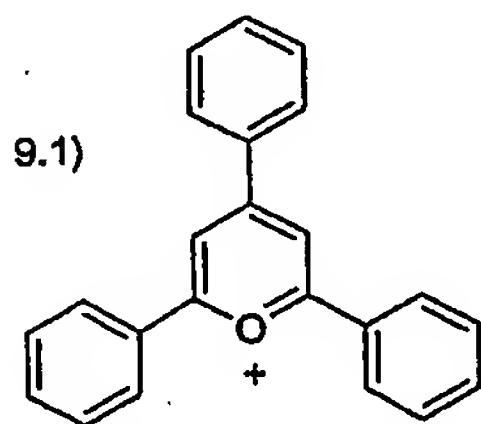
20

Nebensiehende Substituenten R, R^1 , R^2 , R^3 , R^4 oder R^5 können
miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindungen verbunden sein.

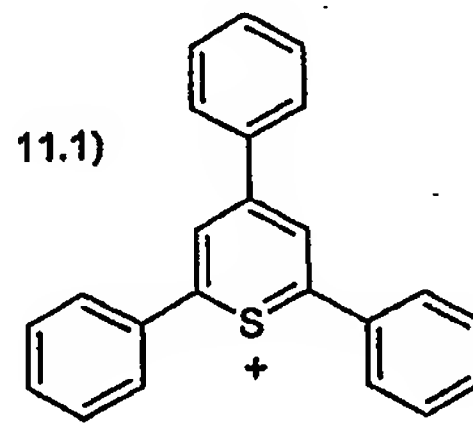
In Formel XII ist R besonders bevorzugt Aryl.

25

Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Pirylium-
Benzopyrylium- und Thiopyryliumfarbstoffe sind:



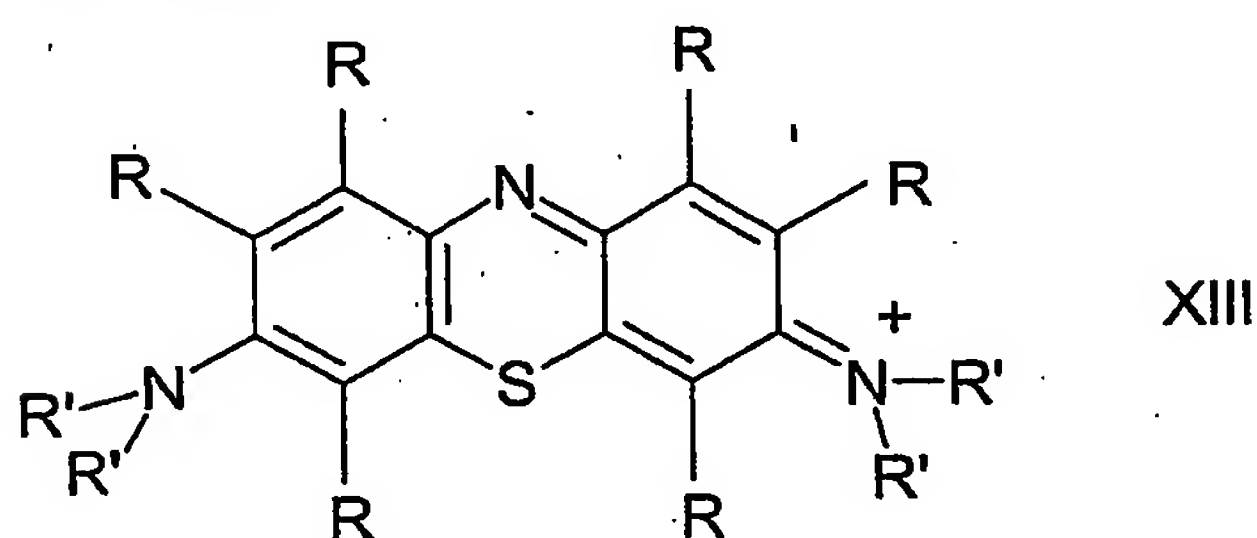
oder



30

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Thiazinfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XIII

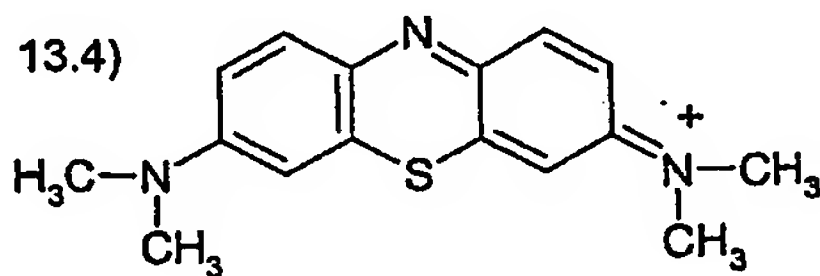
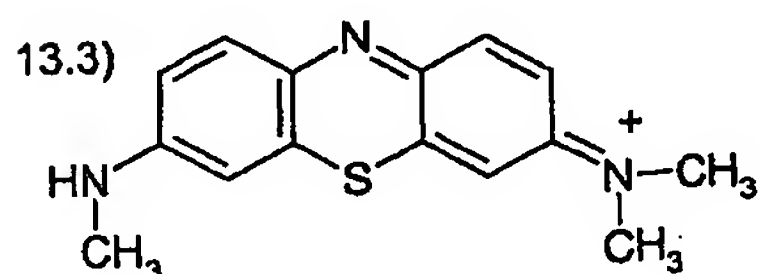
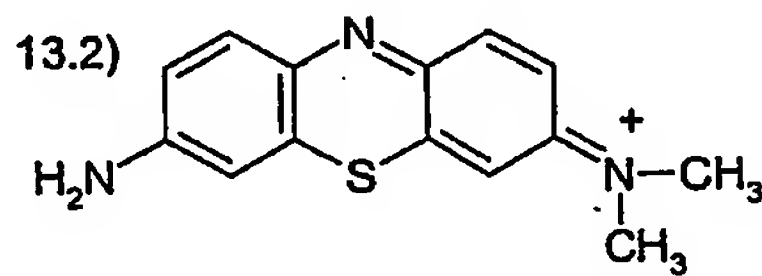
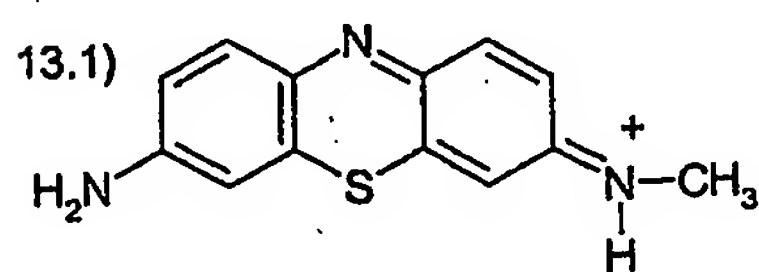


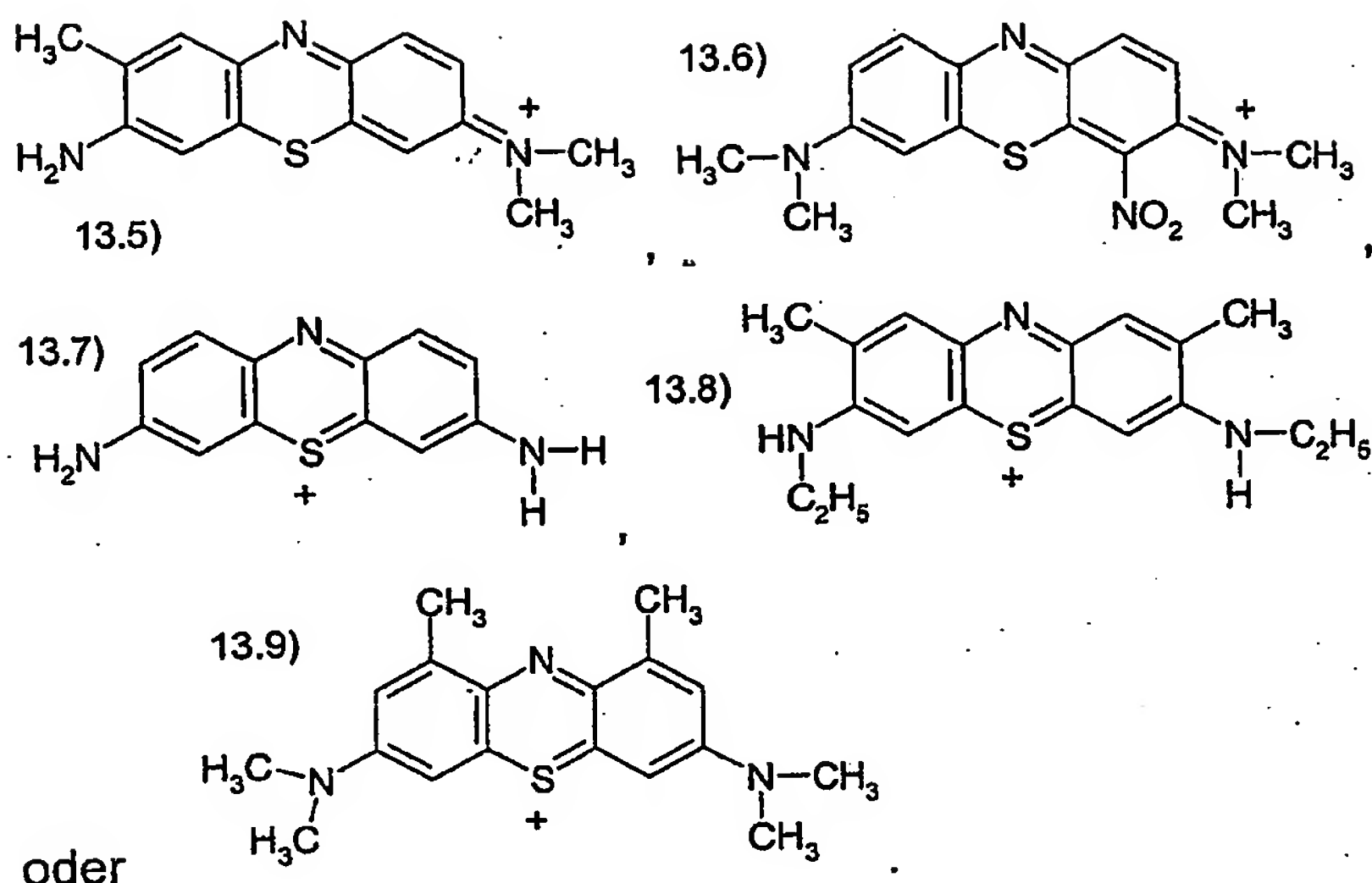
beschrieben werden, wobei

15 R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, OAlkyl oder NO₂, und
 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, teilweise durch Hydroxy
 substituiertes Alkyl, teilweise durch Br oder COOH substituiertes Alkyl,
 C(O)Alkyl, COOH oder COOAlkyl
 bedeutet.

20 R ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R' ist besonders bevorzugt H oder
 Alkyl.

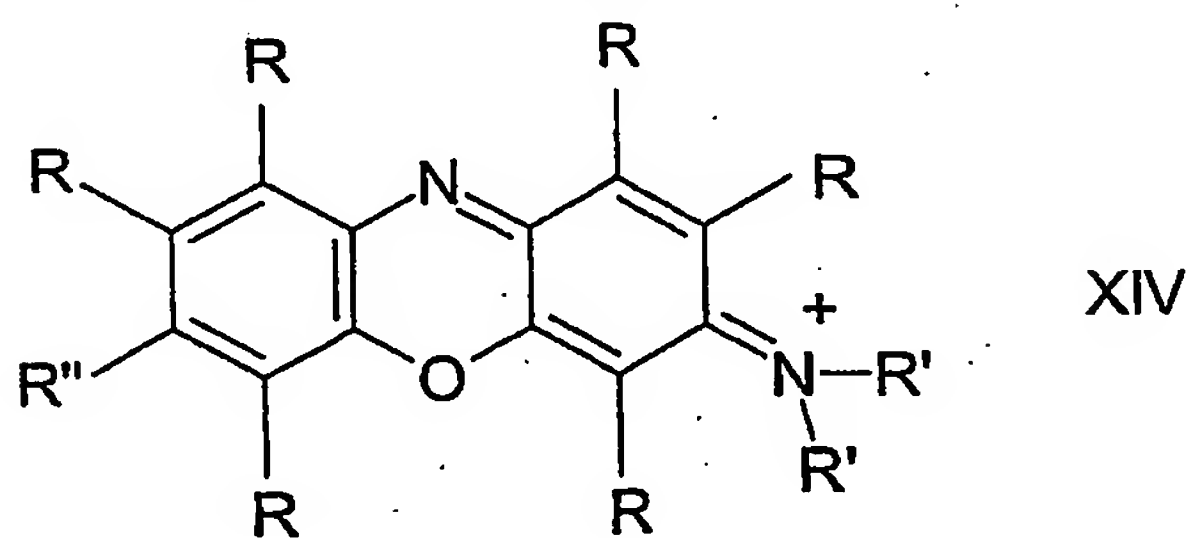
Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der
 Thiazinfarbstoffe sind:





Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB⁺ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Oxazinfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XIV



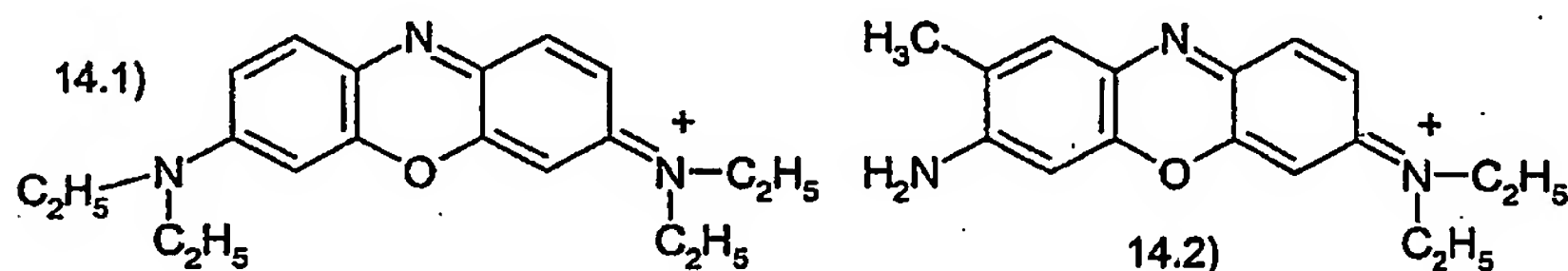
beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, OH, OAlkyl, COOH, COOAlkyl, CONH₂, CONHAlkyl, CON(Alkyl)₂, NH₂, NHAlkyl oder N(Alkyl)₂,
R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl oder teilweise durch CONH₂, CONHAlkyl, C(O)N(Alkyl)₂, COOH oder COOHeteroaryl substituiertes Alkyl
und

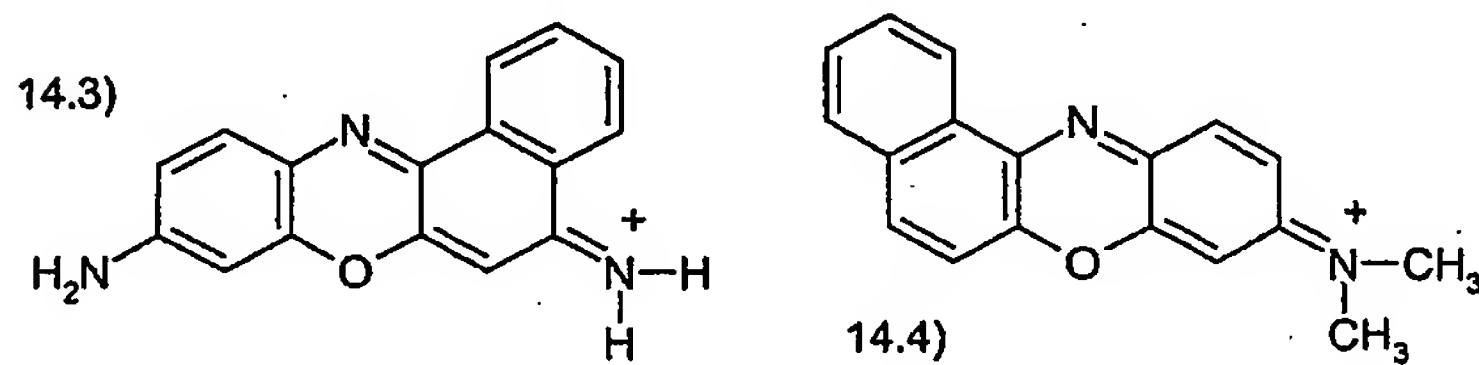
R'' Wasserstoff, Alkyl, NH₂, NHAkyl, N(Alkyl)₂, NHAryl, NHHeteroaryl, SAryl, SO₂-Aryl, S-C(O)-Alkyl, SC(N)NH₂, oder teilweise durch CONH₂, CONHAkyl, CON(Alkyl)₂, COOH oder COOHeteroaryl substituiertes Alkyl bedeutet.

- 5 R ist besonders bevorzugt H, Alkyl, OH oder COOH, wobei nebeneinanderstehende Substituenten R auch gemeinsam einen ankondensierten Phenylring bilden können. R' ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R'' ist bevorzugt H, NH₂, NHAkyl, N(Alkyl)₂ oder OH.

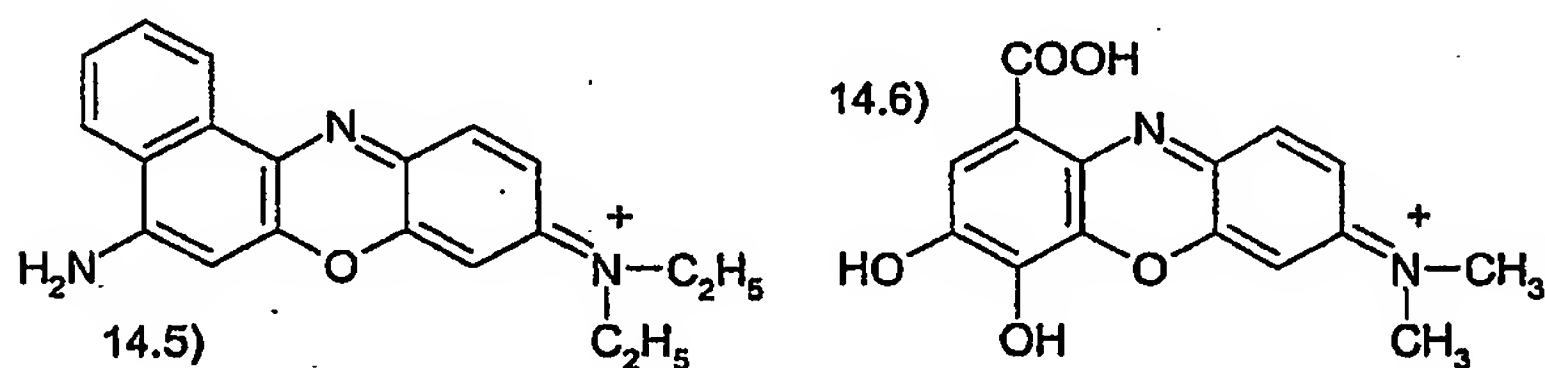
- 10 Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Oxazinfarbstoffe sind:



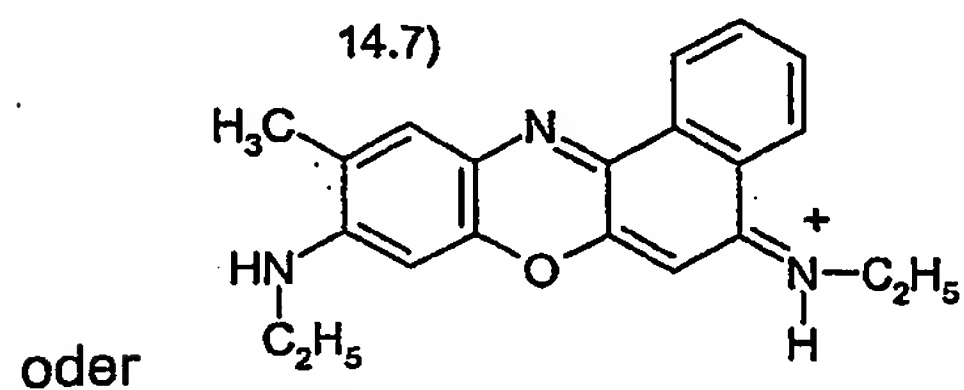
15



20



25

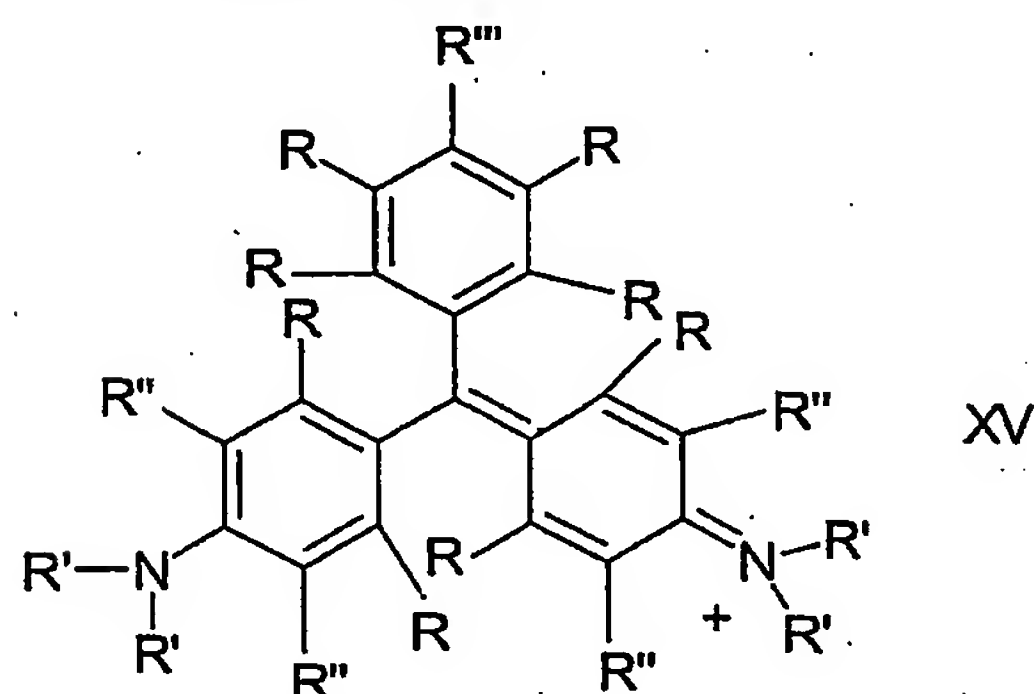


30

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder

bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT^+ ein Kation eines Triarylmethanfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XV



beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, COOH, Cl oder F,

15 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, teilweise durch OH substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl oder C(O)Alkyl,

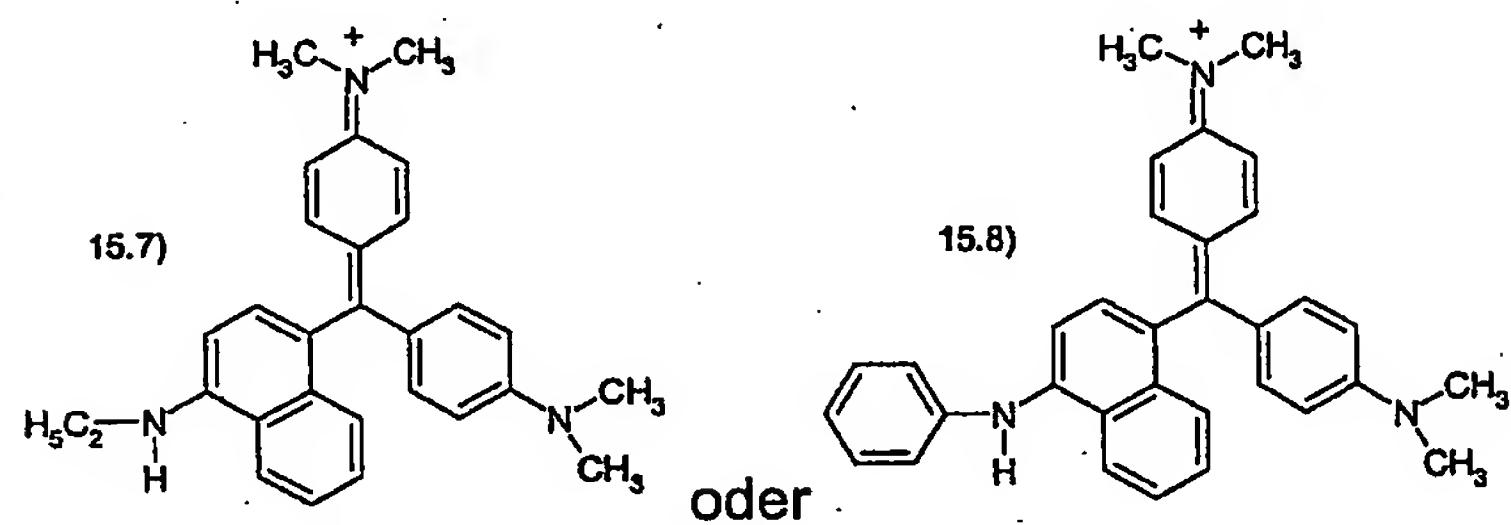
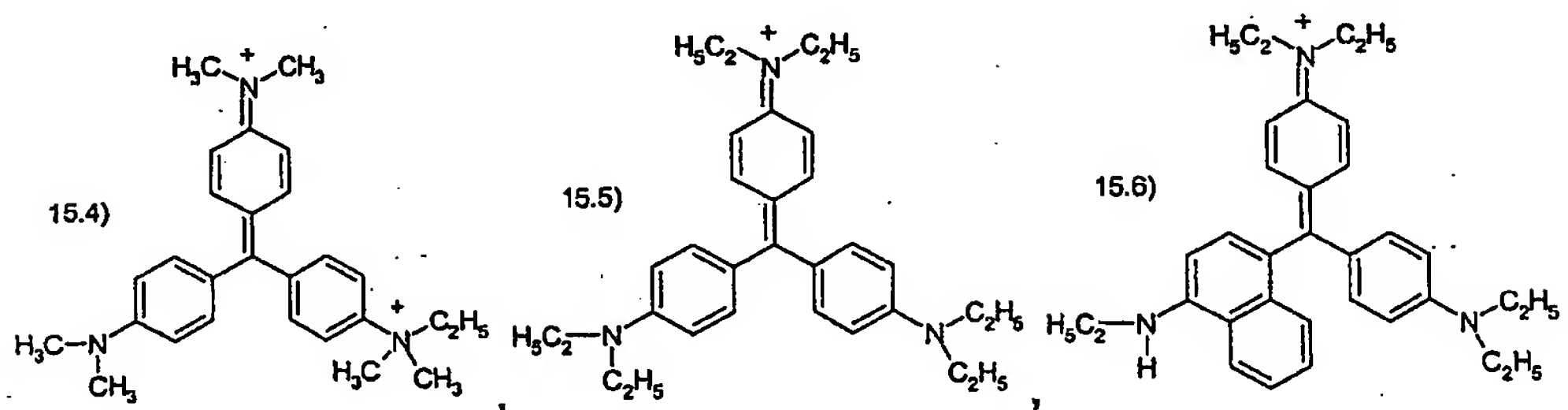
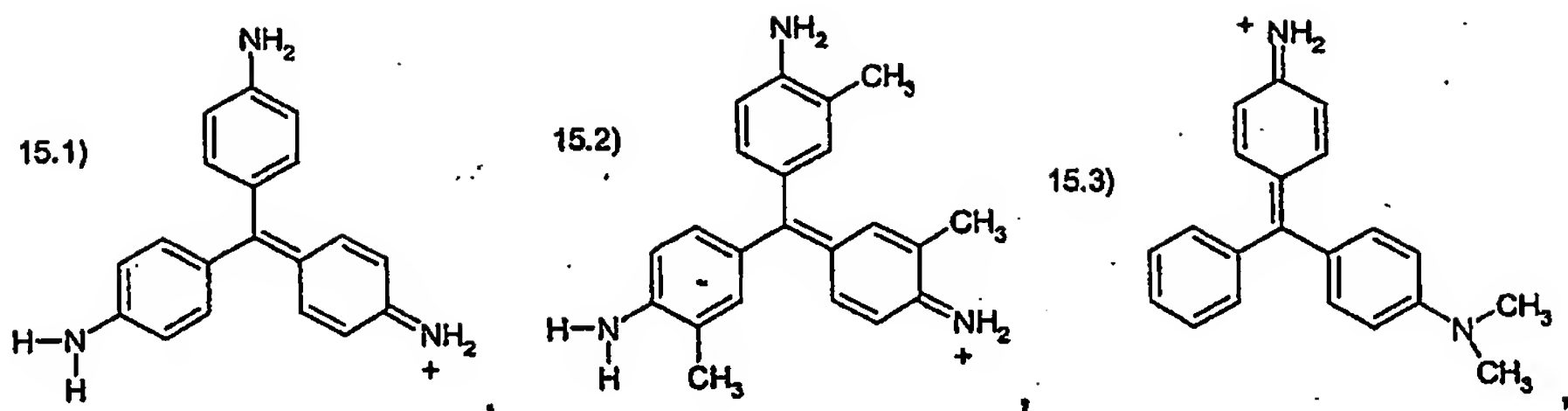
R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, NH_2 , $NHAlkyl$, $N(Alkyl)_2$, $NHAryl$, $N(Alkyl)(Aryl)$, OH, OAlkyl, COOH, COOAlkyl, SO_2 -Alkyl, CN, NO_2 , F, Cl, Br oder I und

20 R''' Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, NH_2 , $NHAlkyl$, $N(Alkyl)_2$, $NHAryl$, $N(Alkyl)(Aryl)$, OH, OAlkyl, COOH, COOAlkyl, COO-Heteroaryl, CONHAlkyl, SO_2 -Alkyl, SO_2H , SO_3H , SO_3Alkyl , CN, NO_2 , F, Cl, Br, I, N_3 oder NCS

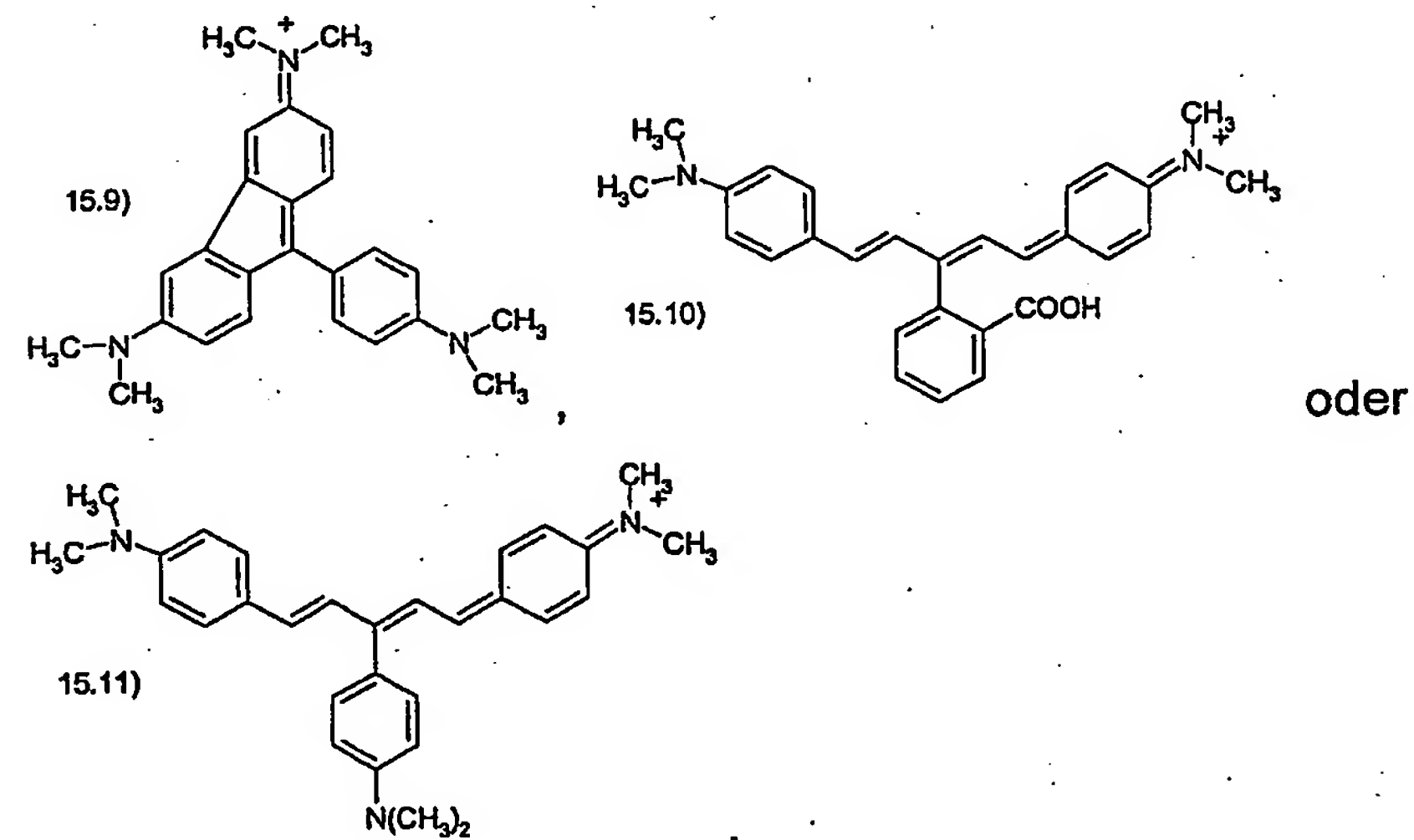
bedeutet.

25 R ist besonders bevorzugt H oder Alkyl, wobei nebeneinanderstehende Substituenten R und R'' auch gemeinsam einen ankondensierten Phenylring bilden können. R' ist besonders bevorzugt H oder Alkyl.

Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Triarylmethanfarbstoffe sind:



Weitere bevorzugte Kationen von Triarylmethanfarbstoffen sind

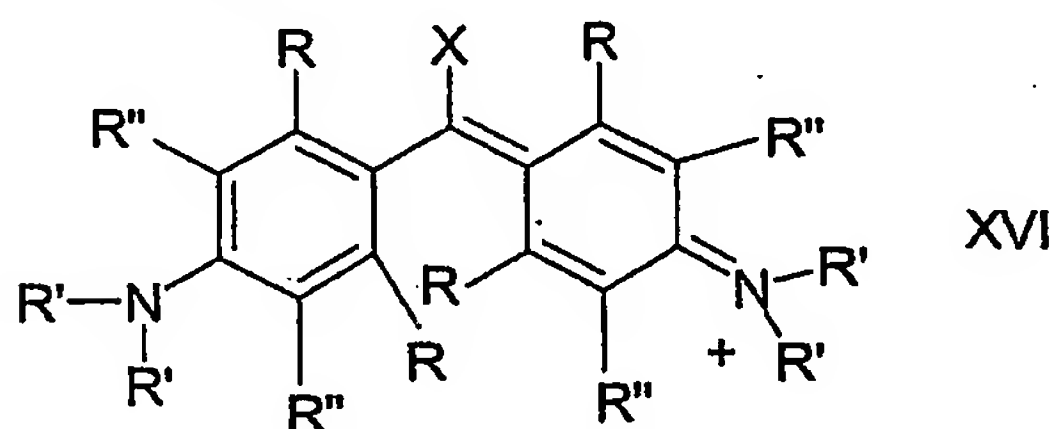


Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Diarylmethanfarbstoffs ist.

5

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XVI

10



beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl oder COOH,

15

R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, teilweise durch OH substituiertes Alkyl, Alkyl-Aryl oder Aryl,

R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, NH₂, NAlkyl, N(Alkyl)₂, NHaryl, N(Alkyl)(Aryl), OH, OAlkyl, COOH, CN, F, Cl oder Br und

X Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Heteroaryl, SAlkyl, OH, OAlkyl, CN, F, Cl oder Br

20

bedeutet.

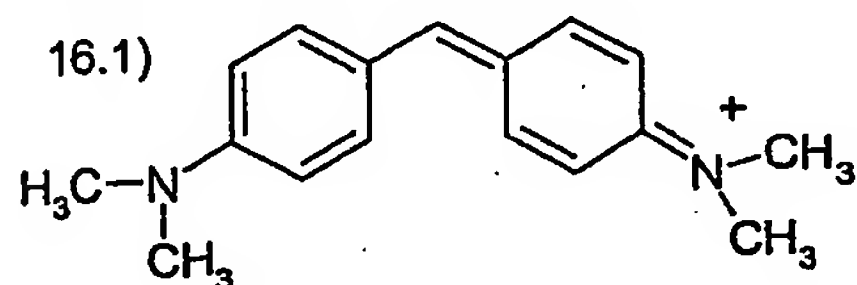
R ist besonders bevorzugt H. R' ist besonders bevorzugt Alkyl. R'' ist besonders bevorzugt H.

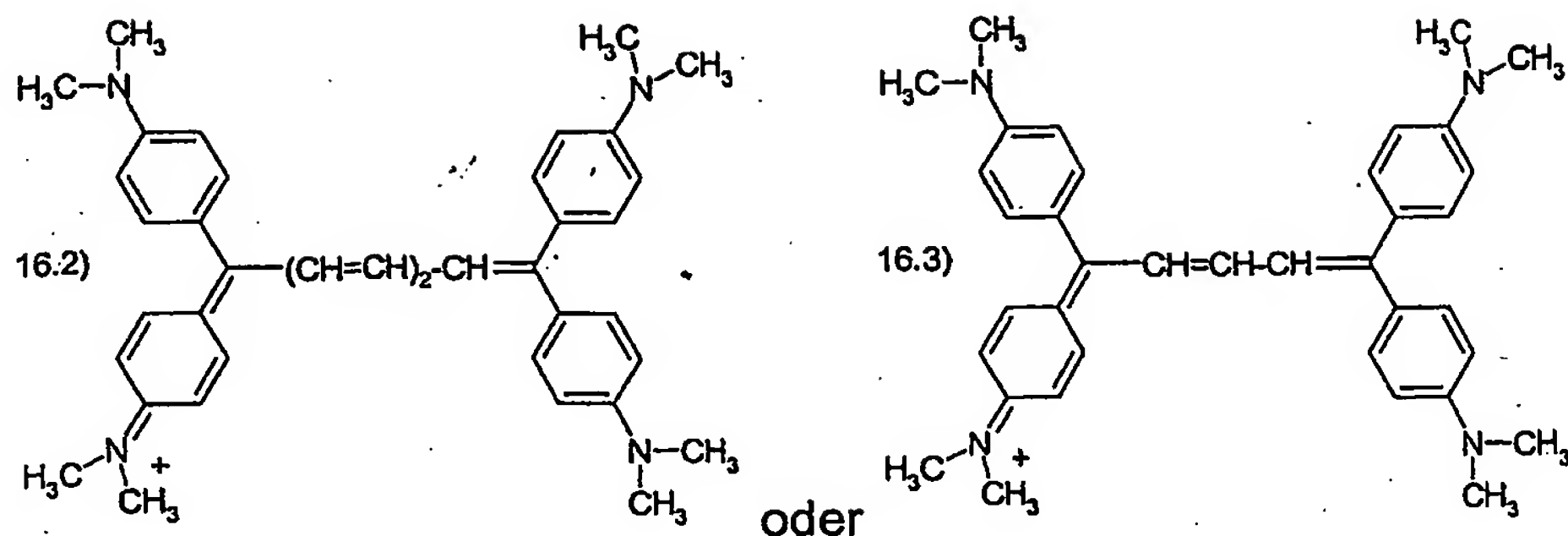
X ist besonders bevorzugt H oder Alkenyl, wobei die Alkenylkette das Bindeglied zu einem zweiten Diarylmethanfarbstoff darstellen kann.

25

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Diarylmethanfarbstoffe sind:

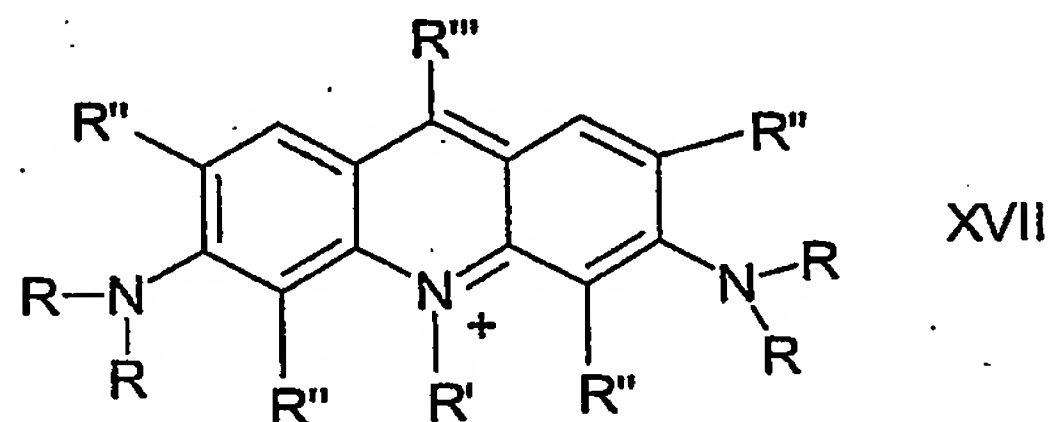
30





10 Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Acridinfarbstoffs ist.

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XVII



beschrieben werden, worin

20 R jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkyl-Aryl, C(O)CH₂Cl oder C(O)Alkyl bedeutet,

NRR in Formel XVII auch N=N-Aryl bedeuten kann,

25 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Heteroaryl, Alkyl-Aryl oder teilweise durch COOH oder CONHAryl substituiertes Alkyl,

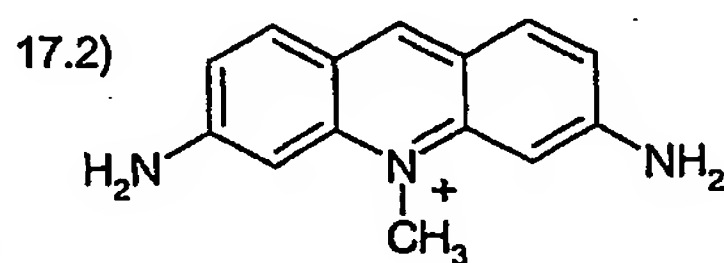
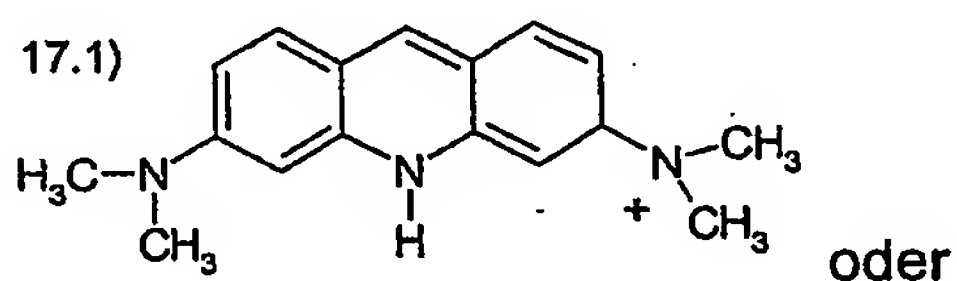
R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl, Alkyl-Aryl, NHCOAlkyl oder NHCOAryl und

30 R''' Wasserstoff, Alkyl, Alkyl-Aryl, Aryl, Heteroaryl, SAlkyl, oder CN bedeutet.

R ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R' ist besonders bevorzugt H oder Alkyl. R'' ist besonders bevorzugt H.

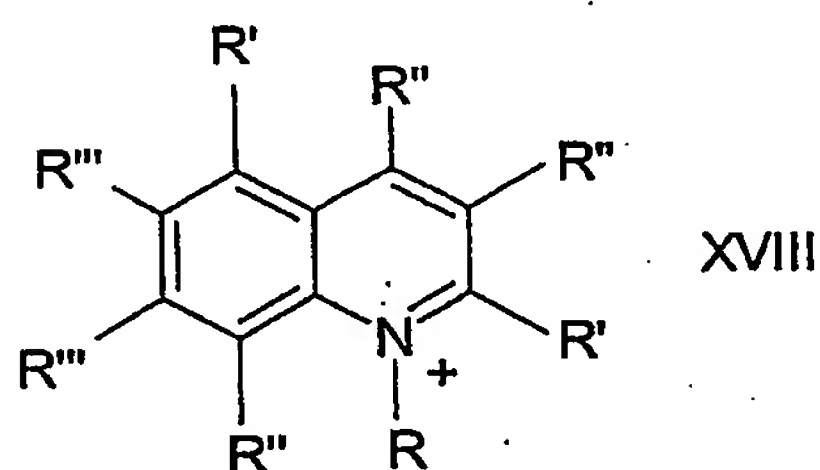
R''' ist besonders bevorzugt H.

- 5 Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Acridinfarbstoffe sind:



10 Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Chinolinfarbstoffs ist.

15 Bevorzugte Kationen können durch die Formel XVIII



20 beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Aryl, Alkyl-Aryl, CH₂COOH oder CH₂COAlkyl,

25 R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, teilweise durch Heteroaryl substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkyl-Aryl,

R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, teilweise durch Heteroaryl substituiertes Alkenyl, Aryl, Alkyl-Aryl, OH, OAlkyl, SAlkyl, NH₂, NHAalkyl, NHAryl, COOH, COOAlkyl, F, Cl, Br oder I und

30 R''' Wasserstoff, Alkyl, OAlkyl, CN oder NO₂

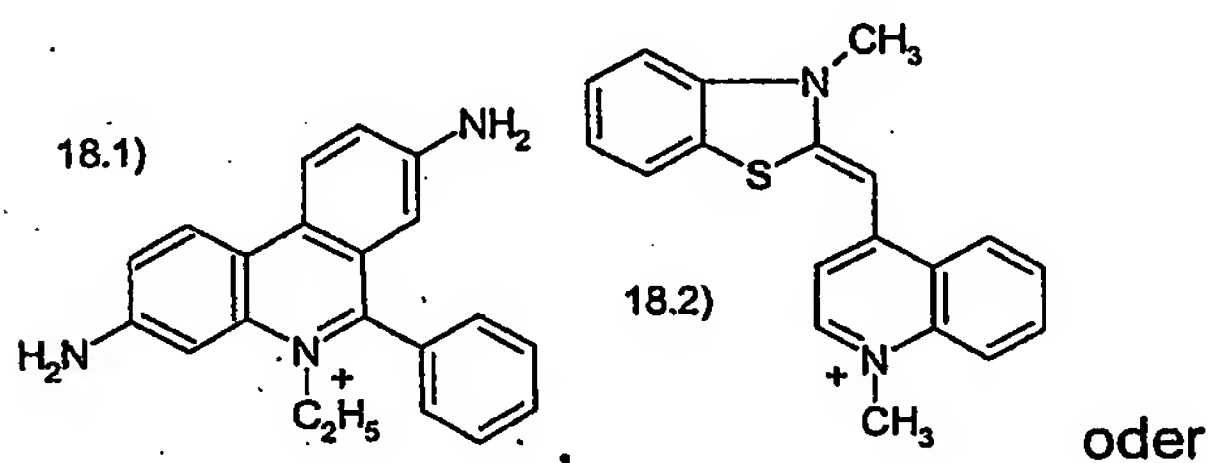
bedeutet.

Nebestehende Substituenten R, R', R'' oder R''' können miteinander mittels Einfach- oder Doppelbindung verbunden sein.

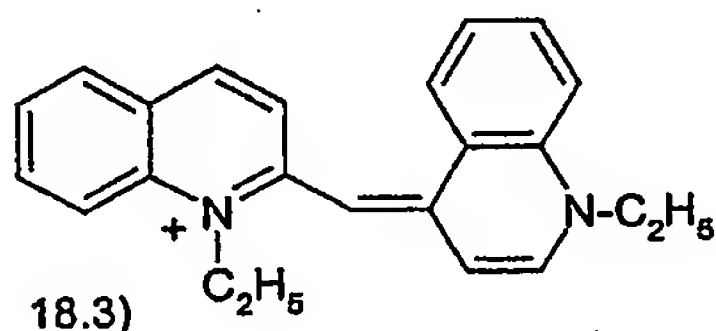
5 Nebestehende Substituenten R und R'' in Position 3 und 4 des Chinolingerüsts bilden bevorzugt einen Phenylring, der gegebenenfalls durch R, R' oder R'' substituiert sein kann.

Besonders bevorzugte Kationen CAT⁺ aus der Gruppe der Chinolinfarbstoffe sind:

10



15

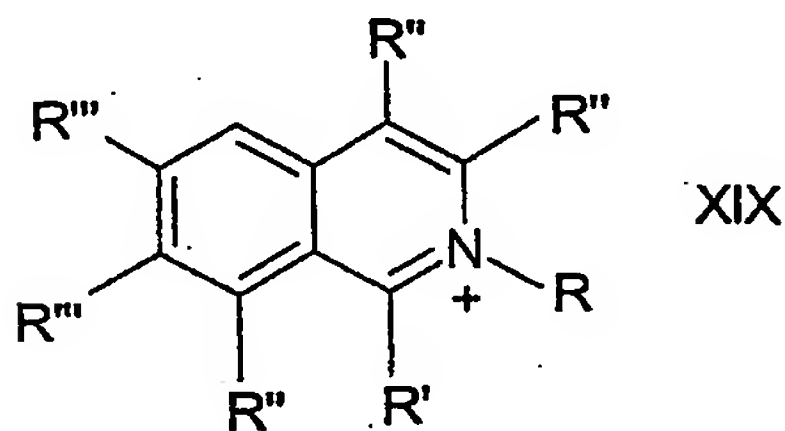


20

Erfindungsgemäß ist eine Gruppe von Verbindungen der Formel I bevorzugt, wobei FAB⁻ jeweils eine der bei Formel II angegebenen oder bevorzugt beschriebenen Bedeutungen hat und worin CAT⁺ ein Kation eines Iso-Chinolinfarbstoffs ist.

25

Bevorzugte Kationen können durch die Formel XIX



30

beschrieben werden, worin

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl oder $\text{CH}_2\text{COAlkyl}$,

R' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl, Heteroaryl oder Alkyl-Aryl,

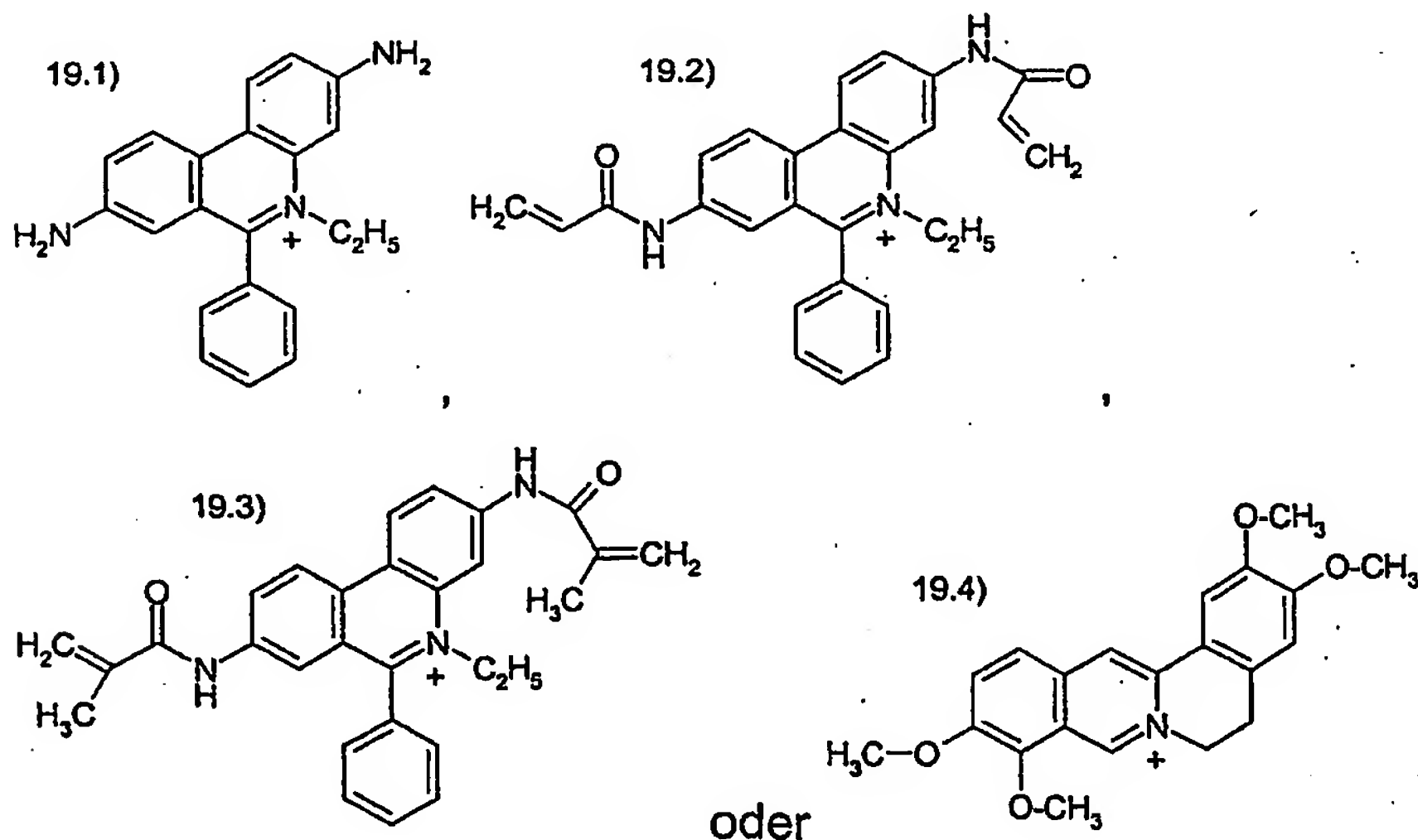
R'' jeweils unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkenyl, OAlkyl, NH_2 oder NHAalkyl und

R''' Wasserstoff, Alkyl, OAlkyl, NH_2 , NHCO-Alkenyl , CN oder NO_2 bedeutet.

Nebenstehende Substituenten R und R'' in Position 3 und 4 des Iso-Chinolingerüsts bilden bevorzugt einen Phenylring, der gegebenenfalls durch R, R' oder R'' substituiert sein kann.

R bedeutet bevorzugt Alkyl. R' bedeutet bevorzugt H oder Aryl. R'' bedeutet bevorzugt H oder OAlkyl. R''' bedeutet bevorzugt NH_2 , OAlkyl oder NHCO-Alkenyl .

Besonders bevorzugte Kationen CAT^+ aus der Gruppe der Iso-Chinolinfarbstoffe sind:



Überraschend wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe besonders stabil sind. Ihre elektrochemische, thermische und

Hydrolysestabilität ist deutlich höher, als die herkömmlicher kationischer Farbstoffe mit Cl^- , Tosylat- oder Hexafluorophosphat-Anionen.

5 Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Farbstoffe eine verbesserte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Herkömmliche Farbstoffe wie Safranin O oder Nilblau sind beispielsweise in Benzol unlöslich. Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe mit FAB-Anion wie Safranin-FAB oder Nilblau-FAB sind dagegen in Benzol löslich.

10 Herkömmliches Nilblau mit Hydrogensulfat als Anion ist in Dimethylcarbonat unlöslich, das erfindungsgemäße Nilblau-FAB ist dagegen sehr gut löslich.

15 Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe sind daher in Systemen auf Lösungsmittelbasis anwendbar.

20 Aufgrund der verbesserten Stabilität der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe eignen sich diese für eine Vielzahl von Anwendungen. Gegenstand der Erfindung ist damit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe, gegebenenfalls zusammen mit Hilfsstoffen, zum Färben von Kunststoffen, Kunststofffasern, Holz, Metallen, Textilien, Pelzen, keramischen Materialien, Gläsern, Folien, im Agrarbereich z.B. bei der Saatguteinfärbung, zur Herstellung von Flexodruckfarben, als Kugelschreiberpasten, als Stempelfarbe und zum

25 Färben von Leder und Papier, in kosmetischen Formulierungen, in der Farbindustrie, in der Biochemie, der Biologie, der Medizin, der Analytik und der Elektronik, in der Mikroskopie und Histochemie z.B. zum Anfärben von Geweben und Bakterien, als Warnfarbe bei giftigen Stoffen z.B. in Treibstoffen oder Reinigungsmitteln, als Sensibilisatoren in der optischen

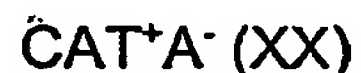
30 und Elektrophotographie, als Lebensmittelfarbstoff, in Tierpflegeprodukten,

in Chromatographiematerialien, in Lacken und Beschichtungen, Farben, Druckfarben, im Sicherheitsdruck, kosmetischen Formulierungen, Kontaktlinsen, in Pharmazeutika sowie für die Herstellung von Farbpräparationen wie beispielsweise Pearlets, Pasten und Anteigungen sowie von Trockenpräparaten, wie z.B. Pellets, Granulaten, Chips usw., die vorzugsweise in Druckfarben und Lacken verwendet werden. Bei Einsatz der kationischen Farbstoffe in Lacken und Farben sind alle dem Fachmann bekannten Anwendungsbereiche möglich, wie z.B. Pulverlacke, Automobillacke, Druckfarben für den Tief-, Offset-, Sieb- oder Flexodruck sowie für Lacke in Innen- und Außenanwendungen. Spezielle Anwendungsfelder sind zudem in Datenerfassungssystemen, die Reprographie, in Mikrofarbfiltern, in der Photogalvanik, der Lasertechnik und der Photoindustrie. Für die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe gibt es außerdem Anwendungsfelder wie CD-Recorder (CD-R), DVD-Recorder (DVD+R, DVD+RW), Bluray-Disc (BD-ROM, BD-R, BD-RE), Computer to Plate (CTP), Laser Filter, Laser Marking und Photopolymerisation.

Darüber hinaus können die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe auch in vorteilhafter Weise mit allen bekannten Pigmenten und anorganischen Farbmitteln gemischt werden.

Die erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe können mit geeigneten, dem Fachmann bekannten Zusatzstoffen der jeweiligen Anwendung zugeführt werden. Zum Färben von Geweben, Gewirken und Gestriken werden Farbstoffe in Suspensionen mit Zusätzen wie Färbereihilfsmitteln (Farbstofflösungs-, -dispergier-, -fixier- und -reduktionsmittel, Netzmittel, Färbebeschleuniger usw.), Salzen, Alkalien oder Säuren verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen kationischen Farbstoffe. Hierbei werden Verbindungen der allgemeinen Formel XX



5 wobei CAT⁺ die bei Formel I angegebene Bedeutung hat oder einer der Formeln III bis XIX entspricht

und A⁻ Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet,

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XXI



umgesetzt, wobei FAB⁻ die bei Formel II angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat und

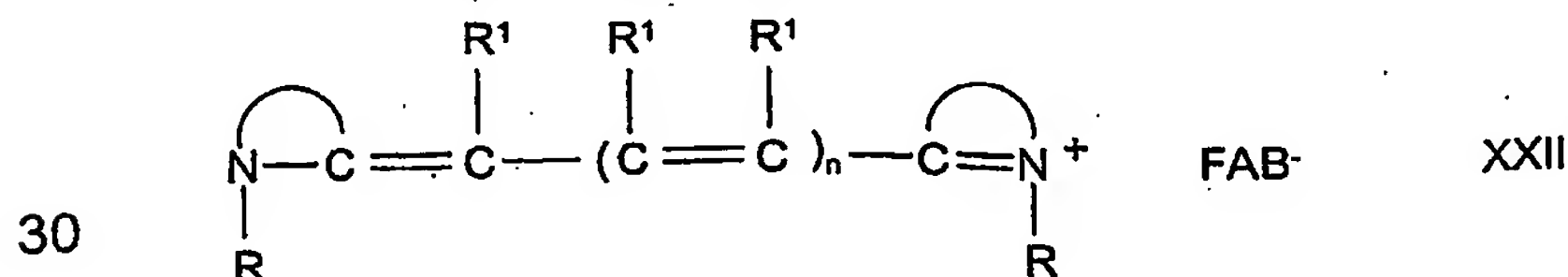
E⁺ ein Proton oder Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 und 12 ist.

15 Die Umsetzung, die auch als Umsalzung bezeichnet werden kann, erfolgt vorzugsweise in wässrigen Lösungen bei Temperaturen von 0° bis 100°C, vorzugsweise bei 10° bis 40°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur.

E⁺ kann aber auch die Bedeutung Ammonium, Phosphonium, Imidazolium, Guanidinium, Uronium, Thiouronium, Pyridinium, Pyrrolidinium oder andere heterocyclische Kationen haben, wobei dann die Umsetzung in Wasser oder in organischen Lösungsmitteln erfolgt, die mit Wasser mischbar sind, beispielsweise Dimethoxyethan, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dioxan, Propionitril, Benzonitril, Methanol, Ethanol oder Isopropanol.

25

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Carbocyaninfarbstoffen mit FAB-Anionen der Formel XXII



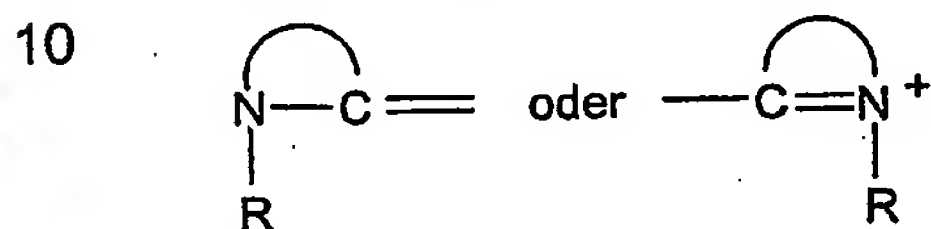
30

wobei,

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

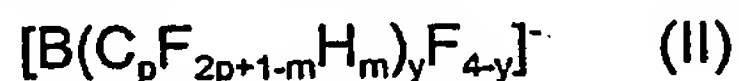
R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

5 R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHCOAlkyl oder NHCOAryl bedeutet und das Ringsystem, dargestellt durch



einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann und

wobei FAB⁻ der allgemeinen Formel (II)



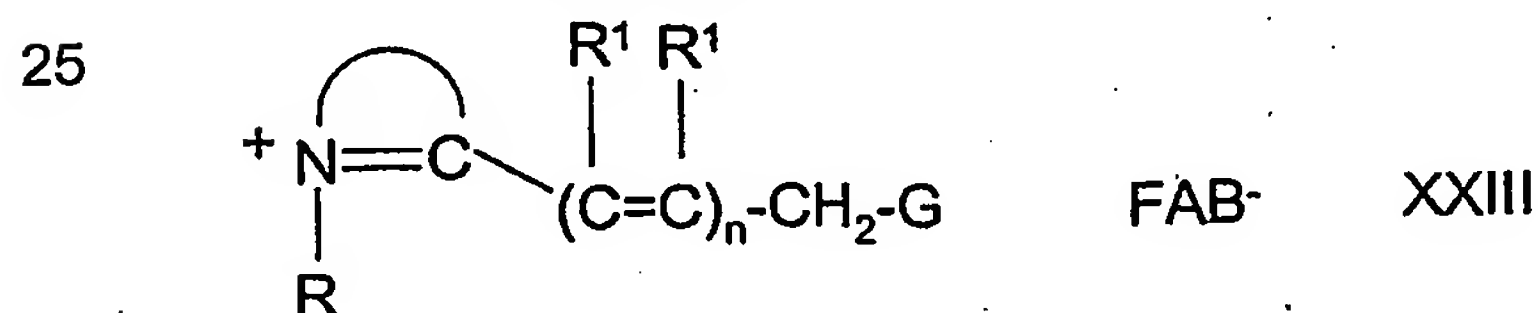
20 entspricht, mit

p 1 bis 20,

m 0, 1, 2 oder 3 und

y 1, 2, 3 oder 4,

dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXIII



verwendet wird, wobei das Ringsystem und FAB⁻ eine der bei Formel XXII angegebenen Bedeutungen hat und

30 n 0, 1, 2, 3 oder 4,

R¹ Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, SAryl, SAlkyl, OAlkyl, CON(Alkyl)₂, OAryl, N(Alkyl)₂, NH(Aryl), N(Alkyl)(Aryl), OC(O)Aryl, OH, CN, Cl, F, Alkyl-Aryl, C(O)Alkyl, CONH₂ oder COOAlkyl,

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHAryl, C(O)Aryl oder CONHAalkyl und

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet.

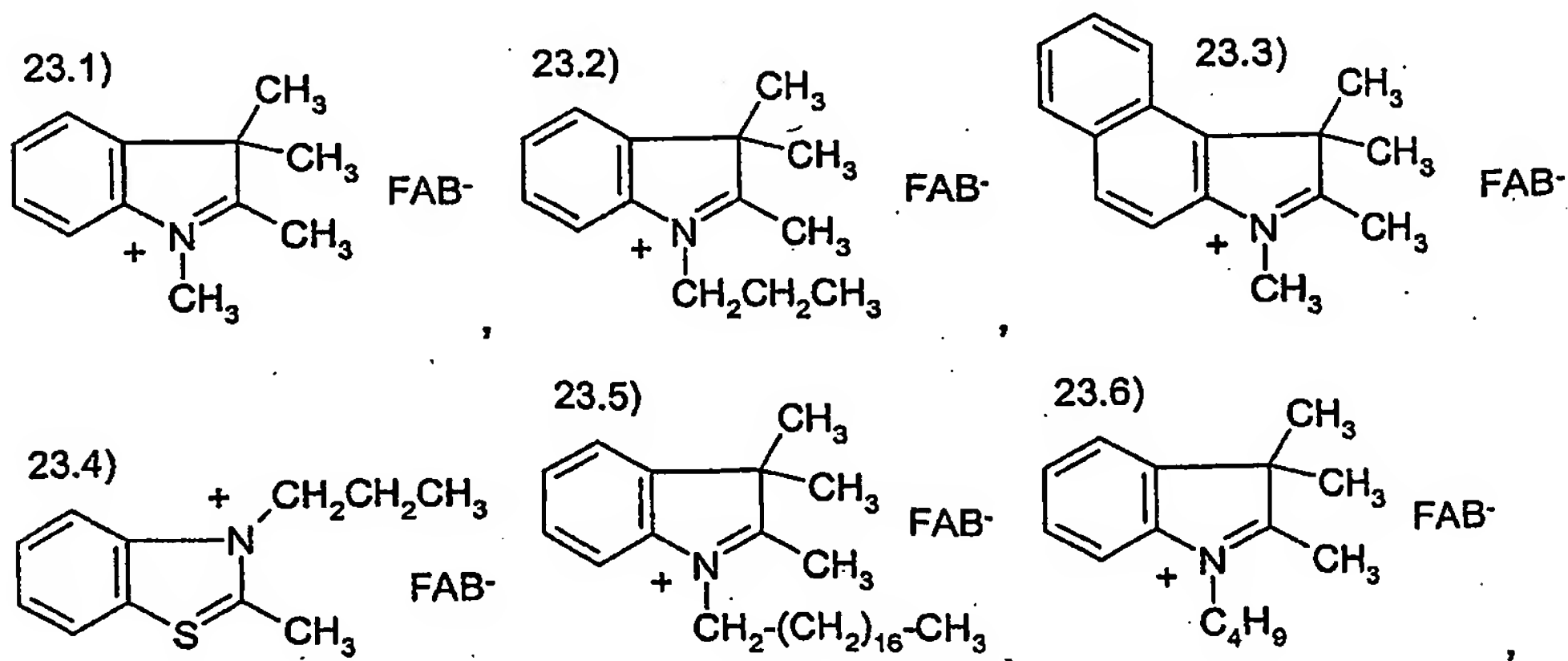
Die Synthese der Carbocyaninfarbstoffe der Formel XXII mit Edukten der Formel XXIII, wie zuvor beschrieben, kann nach Methoden durchgeführt werden, die dem Fachmann bekannt sind, insbesondere nach den Vorschriften aus

T.V.S. Rao, J. B. Huff, C. Bieniarz, Tetrahedron 54 (1998), 10627-10634, L.G.S. Brooker, F.L. White, G.H. Keyes, C.P. Smyth and P.F. Oesper, J. Am. Chem. Soc, 63, (1941), 3192-3203 oder

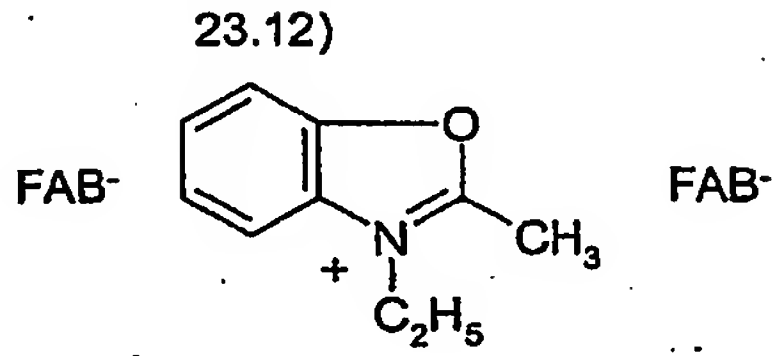
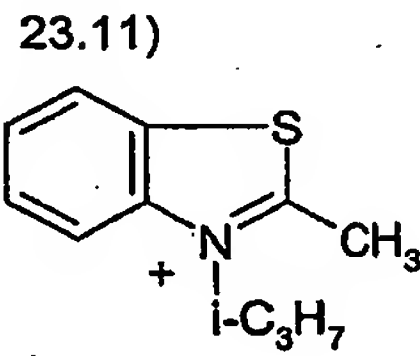
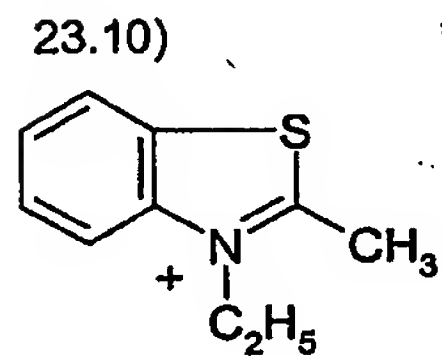
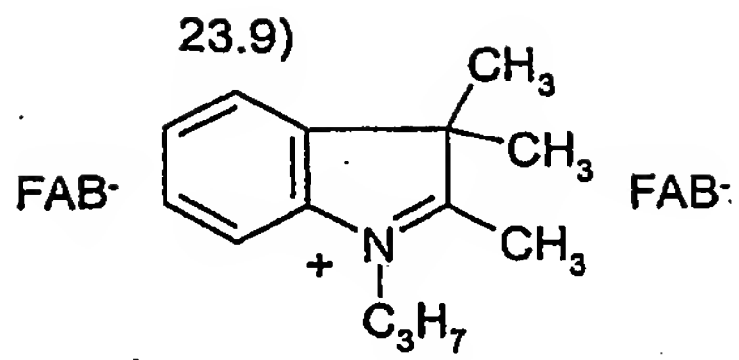
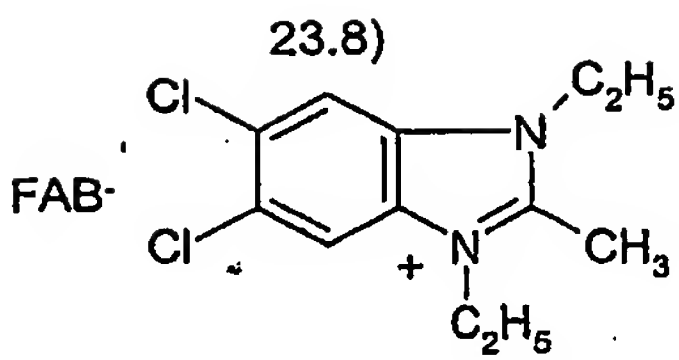
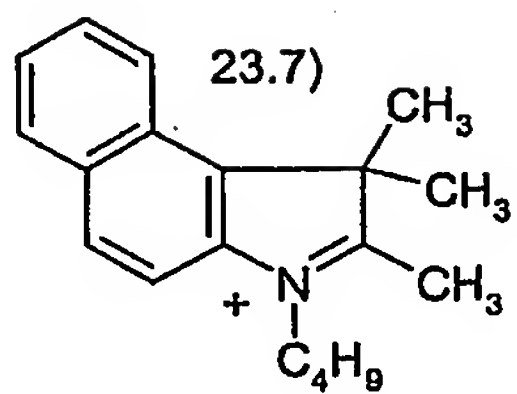
F.M. Hamer and R.J. Rathbone, J. Chem. Soc, (1945), 595-600.

Gegenstand der Erfindung sind auch Verbindungen der Formel XXIII. Insbesondere Verbindungen der Formel XXIII, bei denen G Wasserstoff bedeutet.

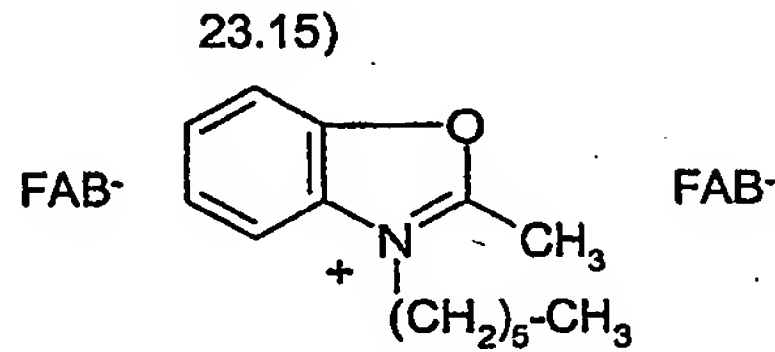
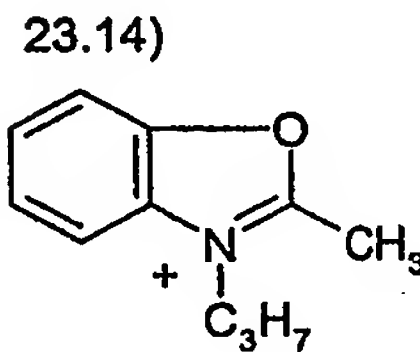
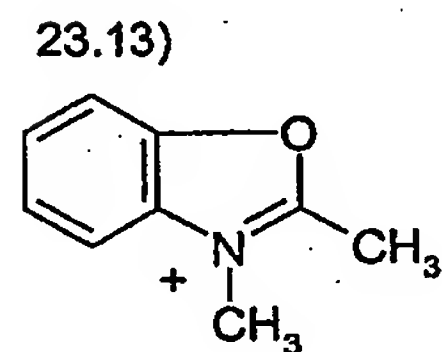
Bevorzugte Verbindungen der Formel XXIII sind die folgenden Verbindungen, wobei FAB⁻ eine bei Formel II oder eine bevorzugte Bedeutung hat:



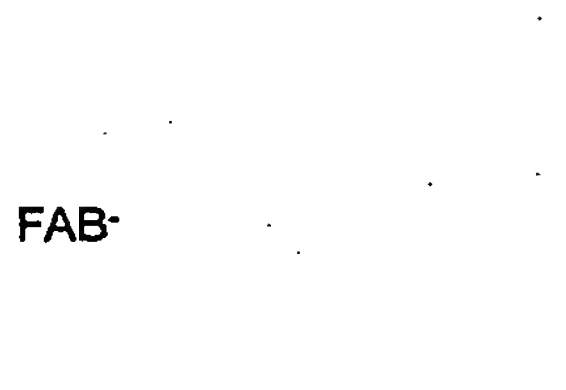
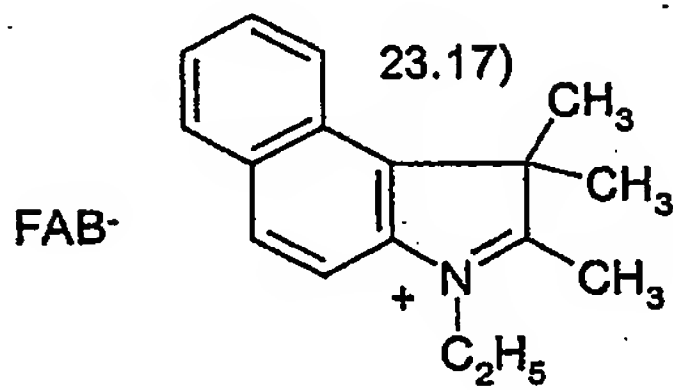
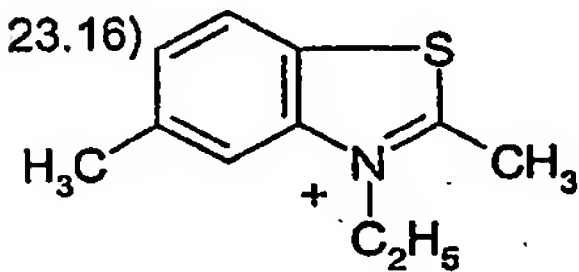
5



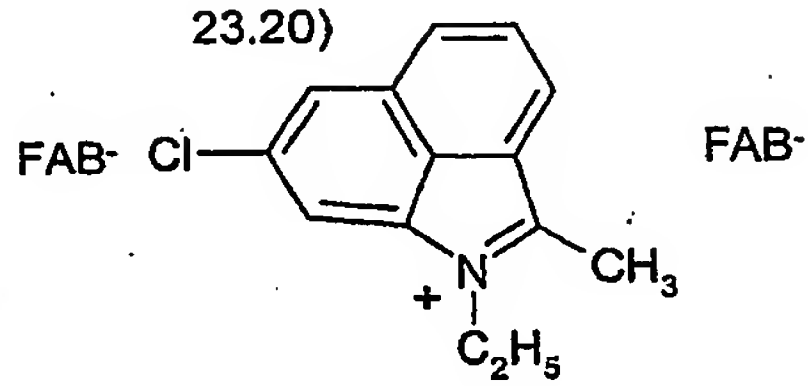
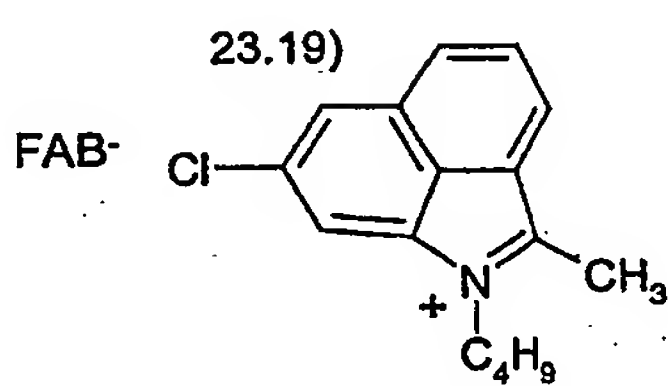
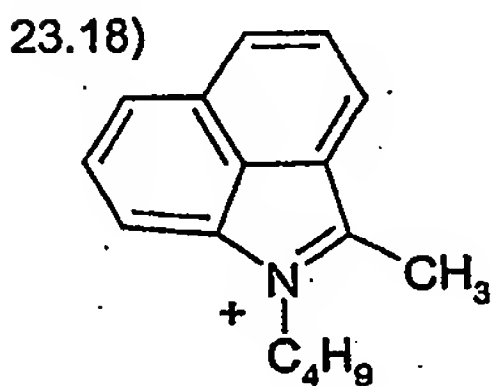
10



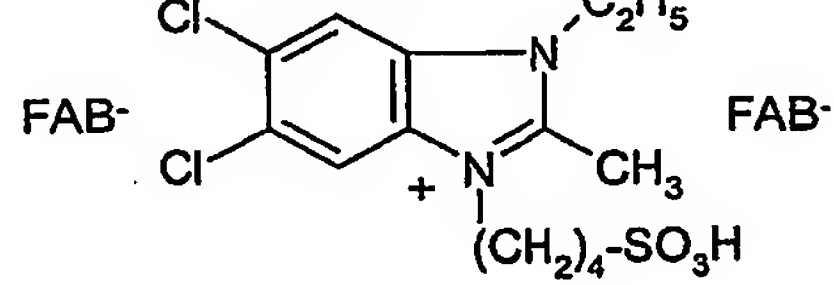
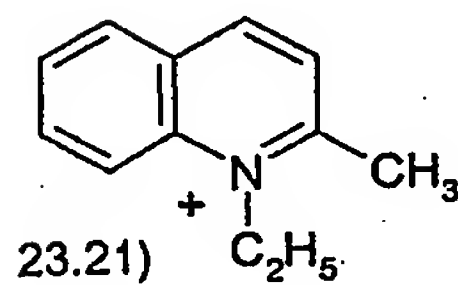
15



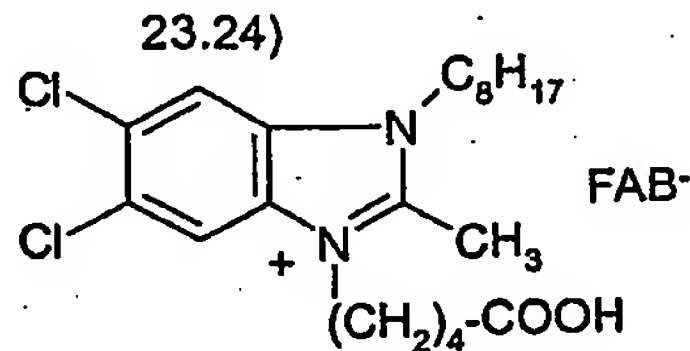
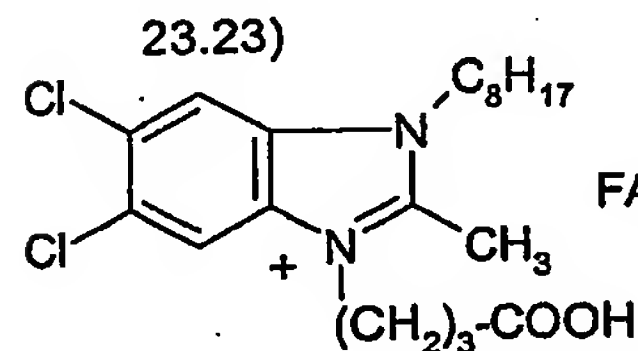
20

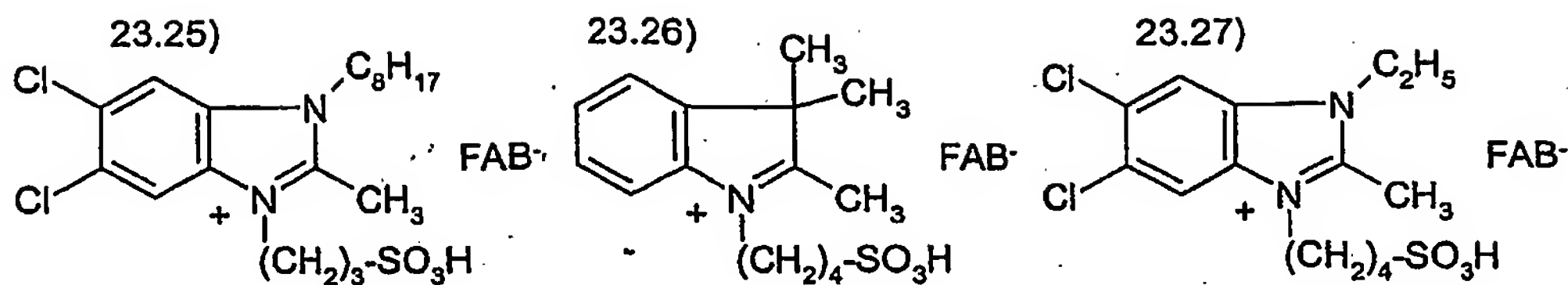


25

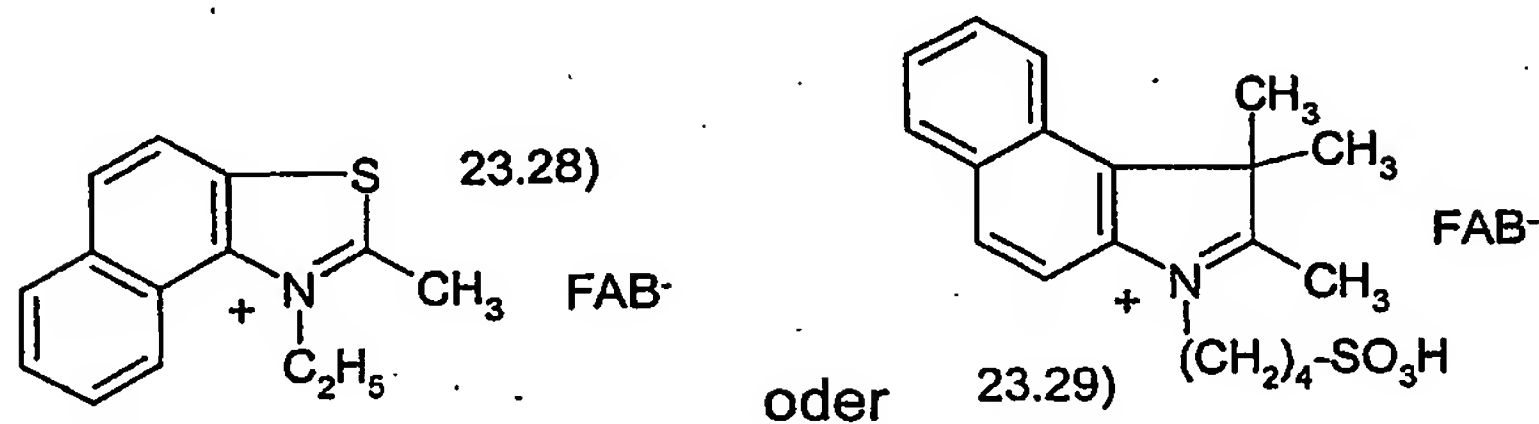


30





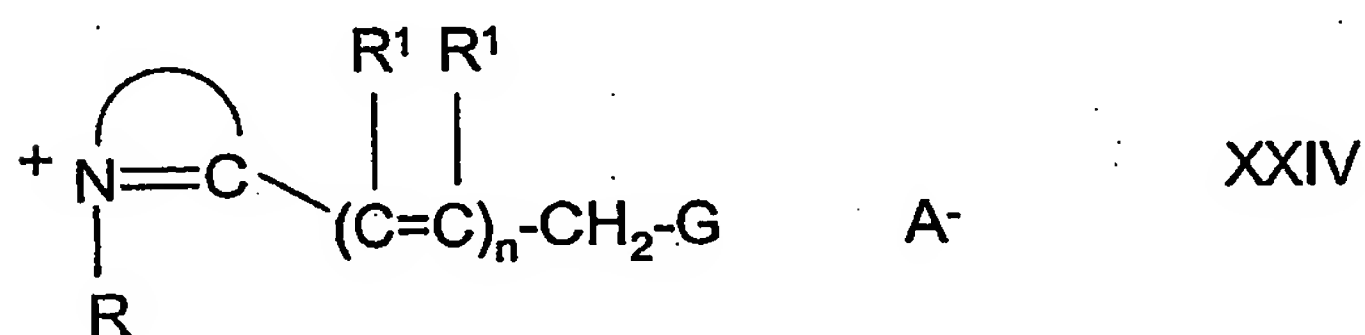
5



10

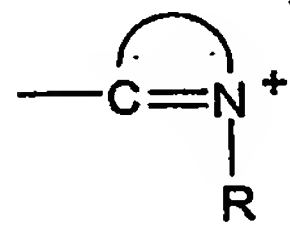
Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIII, wie zuvor definiert, dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXIV

15



20

worin A- Cl-, Br-, I-, BF₄-, PF₆-, ClO₄-, Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet, das Ringsystem, dargestellt durch



25

einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann, n 0, 1, 2, 3 oder 4,

30

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und
 G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, $N=C(R)_2$, CONHAryl,
 C(O)Aryl oder CONHAalkyl bedeutet,
 mit einer Verbindung der Formel XXV

5 $E^+ \quad FAB^- \quad XXV,$

umgesetzt wird, worin

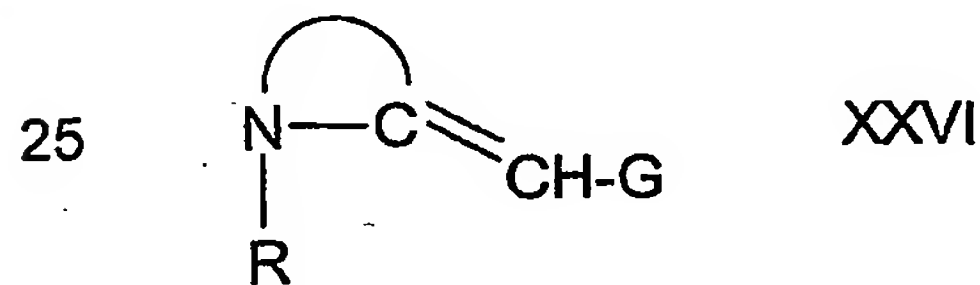
FAB⁻ die bei Formel II angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat
 und

10 E^+ ein Proton oder Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls
 der Gruppe 11 oder 12 ist.

Die Umsetzung, die auch als Umsalzung bezeichnet werden kann, erfolgt
 vorzugsweise in wässrigen Lösungen bei Temperaturen von 0° bis 100°C,
 vorzugsweise bei 10° bis 40°C, besonders bevorzugt bei Raumtemperatur.

15 E^+ kann aber auch die Bedeutung Ammonium, Phosphonium, Imidazolium,
 Guanidinium, Uronium, Thiouronium, Pyridinium, Pyrrolidinium oder andere
 heterocyclische Kationen haben, wobei dann die Umsetzung vorzugsweise
 in organischen Lösungsmitteln erfolgt, beispielsweise in Alkoholen.

20 Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein alternatives Verfahren zur
 Herstellung der Verbindungen der Formel XXIII, mit der Einschränkung,
 dass n in Formel XXIII 0 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass
 eine Verbindung der Formel XXVI.



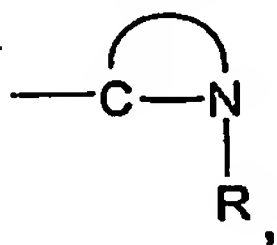
worin

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, $N=C(R)_2$, CONHAryl,
 C(O)Aryl oder CONHAalkyl und

30 R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

und

das Ringsystem, dargestellt durch



5

einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z, wie zuvor beschrieben, substituiert sein kann,

10

mit H^+ FAB^- umgesetzt wird, wobei

FAB^- die bei Formel II angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat.

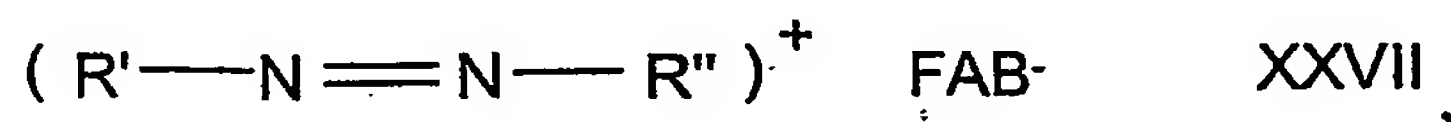
15

Die Herstellung von HFAB ist beispielsweise in R.D. Chambers et al, J. Am. Chem. Soc. 82, (1960), 5298 beschrieben.

Die Umsetzung mit HFAB erfolgt vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel bei Temperaturen von -30° bis 40°C , vorzugsweise bei -10° bis 4°C , besonders bevorzugt bei 0°C . Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Dichlormethan.

20

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen mit FAB^- -Anionen der Formel XXVII



25

wobei

R' und R'' Aryl oder Heteroaryl bedeuten und einer der beiden aromatischen Kerne positiv geladen ist und FAB^- eine der bei Formel II angegebenen Bedeutungen hat,

dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXVIII

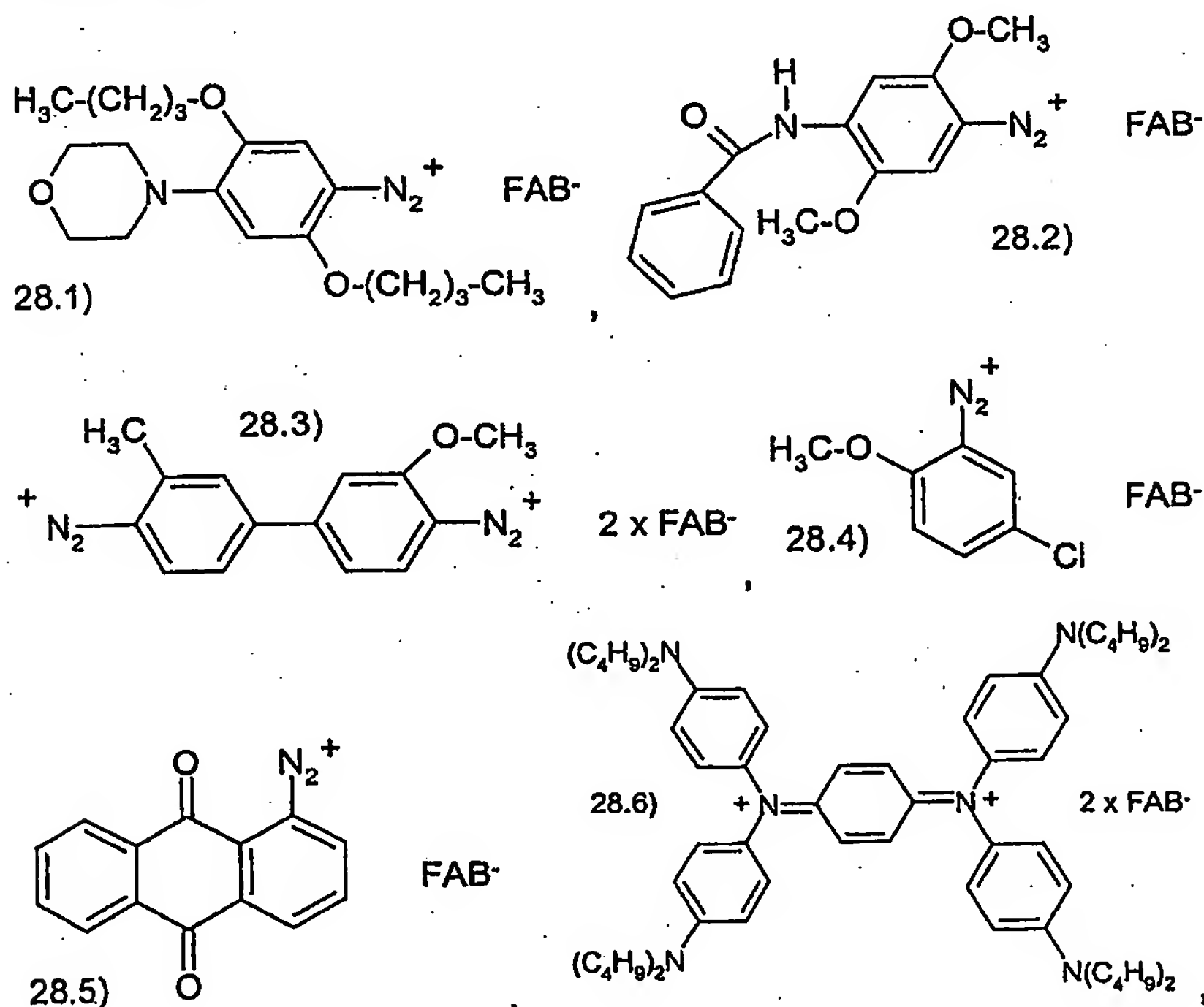
30

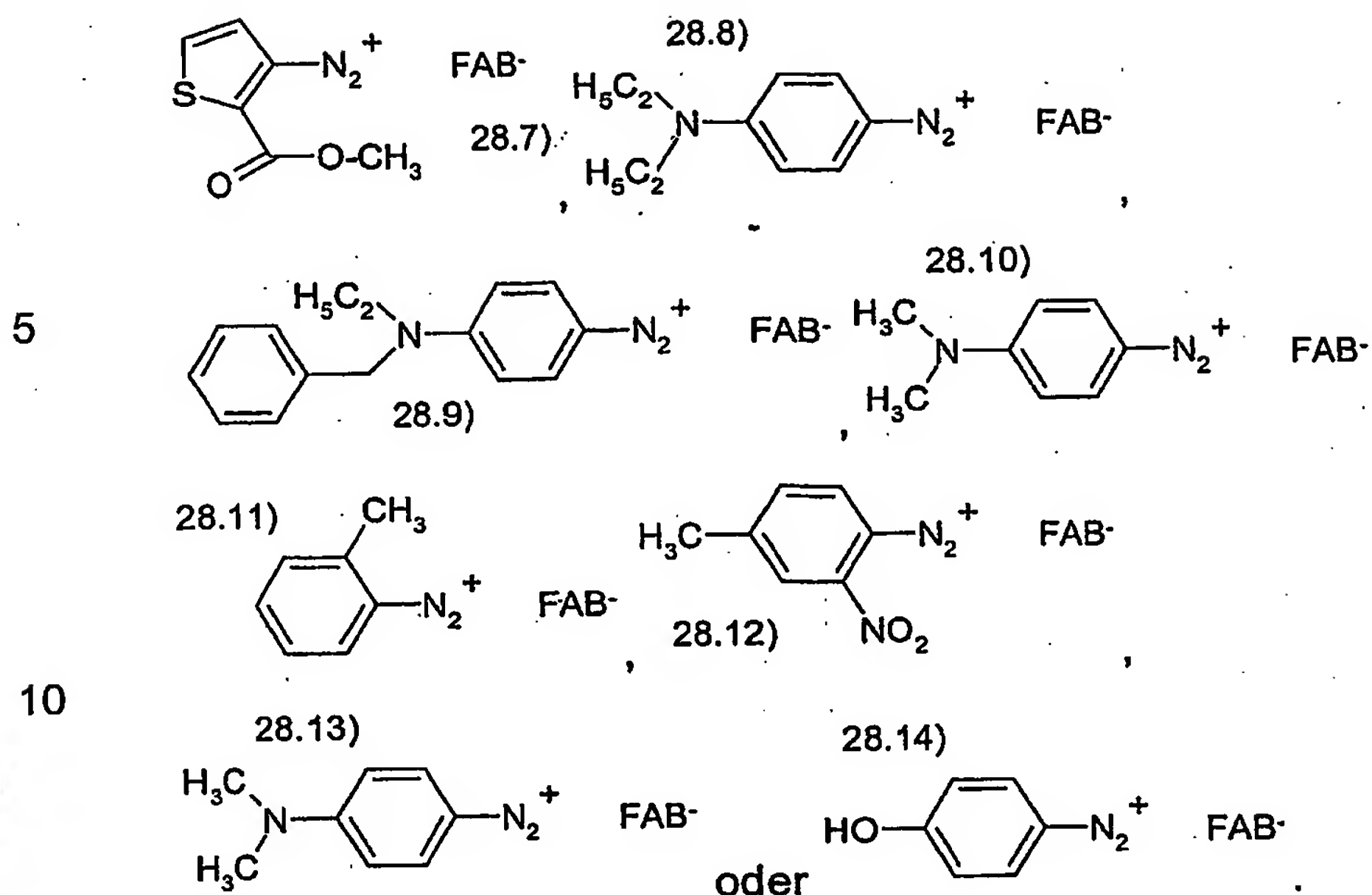


wobei R' und FAB⁻ eine der bei Formel XXVII angegebene Bedeutung hat, mit der aromatischen cyclischen oder heterocyclischen Verbindung R'' umgesetzt wird.

- 5 Die Umsetzung erfolgt bei Reaktionsbedingungen, die typisch sind für Azokupplungen und die dem Fachmann hinlänglich bekannt sind, beispielsweise aus Beyer Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, 21. Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart 1988 oder N. V. Pavlenko, L.M. Yagupol'skii, Journal of General Chemistry UdSSR, 1989, 59, 469-534, translated from Zhurnal Obshchei Khimii, 1989, 59 (3), 528-534.

Gegenstand der Erfindung sind auch Verbindungen der Formel XXVIII. Bevorzugte Verbindungen der Formel XXVIII sind die folgenden Verbindungen, wobei FAB⁻ eine bei Formel II angegebene oder eine bevorzugte Bedeutung hat:



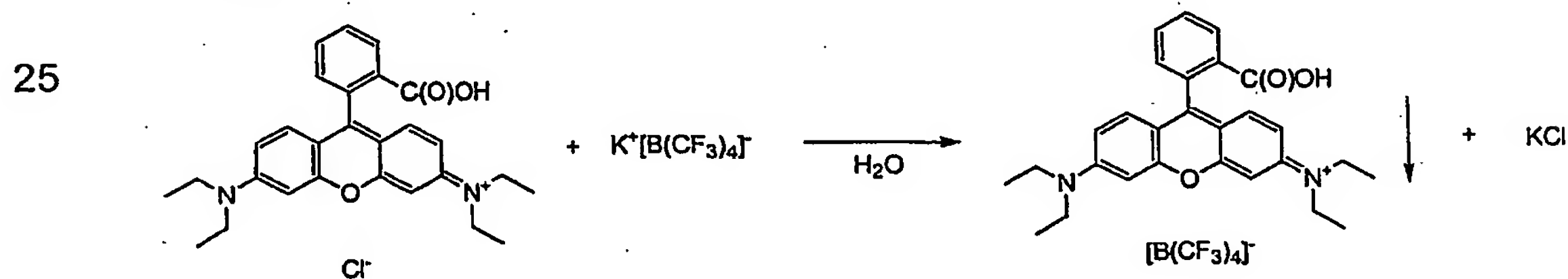


Die Synthese der Verbindungen der Formel XXVIII erfolgt analog zu bekannten Methoden der Diazotierung mit nachfolgender Umsalzung zu den Fluoralkylboraten, wie zuvor beschrieben.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu beschränken.

Beispiel 1:

Herstellung eines Xanthenfarbstoffes als Tetrakis(trifluormethyl)borat aus Rhodamin B



30 Zu einer Lösung von 0.312 g (0.65 mmol) Rhodamin B in 50 cm³ Wasser wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.233 g (0.72 mmol)

Kaliumtetrakis(trifluormethyl)borat, $K[B(CF_3)_4]$, in 5 cm³ Wasser langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der Niederschlag filtriert. Der Filterkuchen wird mit 300 cm³ Wasser gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 86% (0.450 g; 0.62 mmol) an Rhodamin B als Tetrakis(trifluormethyl)borat.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{32}H_{31}BF_{12}N_2O_3$: C 52.6 H 4.3 N 3.8; gef.: C 54.4 H 4.8 N 4.1.

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS):

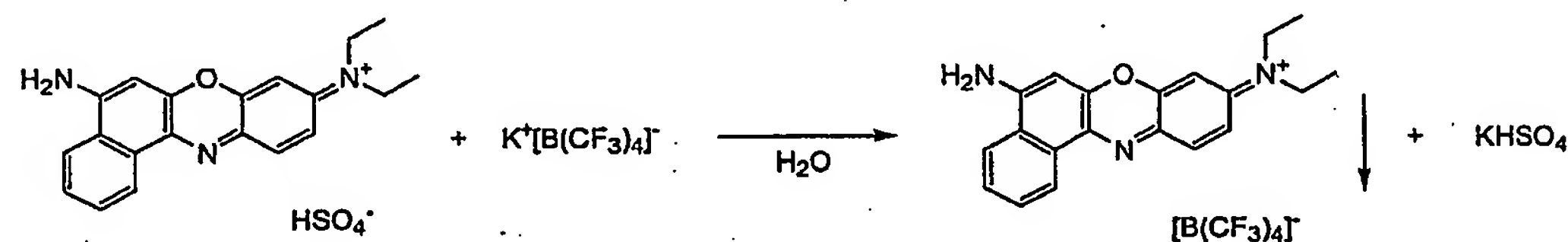
δ 8.3 - 8.2 ppm (m, 1H), 7.9 - 7.7 ppm (m, 2H), 7.4 - 7.3 ppm (m, 1H), 7.0 - 6.8 ppm (m, 6H), 3.59 ppm (q, 8H), 1.24 ppm (t, 12H).

¹¹B-NMR (96.92 MHz, CD₃CN, 25 °C, BF₃·OEt₂ extern): δ -18.9 ppm.

¹⁹F-NMR (282.41 MHz, CD₃CN, 25 °C, CFCI₃) δ -61.6 ppm.

Beispiel 2:

Herstellung eines Oxazin-Farbstoffs als Tetrakis(trifluormethyl)borat aus Nilblau:



Zu einer Lösung von 0.444 g (1.07 mmol) Nilblau in 50 cm³ Wasser wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 0.383 g (1.18 mmol) Kaliumtetrakis(trifluormethyl)borat, $K[B(CF_3)_4]$, in 5 cm³ Wasser langsam zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend der Niederschlag filtriert. Der Filterkuchen wird mit 300 cm³ Wasser gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 84% (0.543 g; 0.90 mmol) an Nilblaus als Tetrakis(trifluormethyl)borat.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{24}H_{24}BF_{12}N_3O$: C 47.3 H 4.0 N 6.9; gef.: C 50.7 H 3.6 N 7.4.

1H -NMR (300.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, TMS):

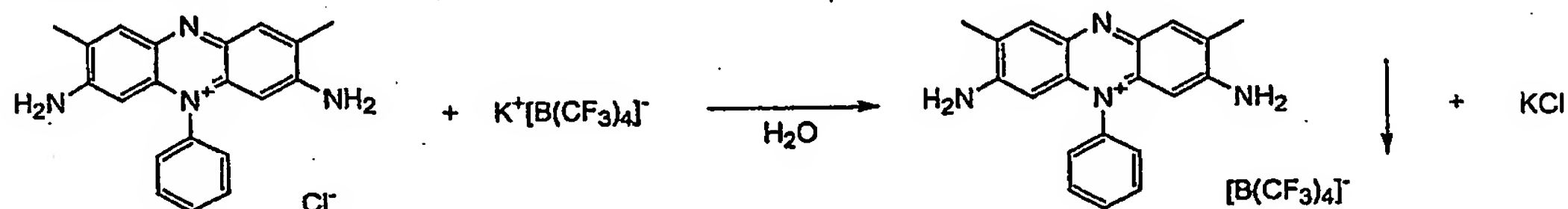
δ 8.8 - 8.7 ppm (m, 1H), 8.1 - 7.6 ppm (m, 4H), 7.64 ppm (s, 2H), 7.2 - 7.1 ppm (m, 1H), 6.7 - 6.8 ppm (m, 2H), 3.65 ppm (q, 4H), 1.30 ppm (t, 6H).

^{11}B -NMR (96.92 MHz, CD_3CN , 25 °C, $BF_3 \cdot OEt_2$ extern): δ -18.9 ppm.

^{19}F -NMR (282.41 MHz, CD_3CN , 25 °C, $CFCl_3$): δ -61.6 ppm.

Beispiel 3:

Herstellung eines Azinfarbstoffs als Tetrakis(trifluormethyl)borat aus Safranin O



Analog zu Beispiel 2 wird eine Lösung aus 0.412 g (1.17 mmol) Safranin O in 50 cm³ mit einer Lösung aus 0.421 g (1.29 mmol) Kaliumtetrakis(trifluormethyl)borat, $K[B(CF_3)_4]$, umgesetzt.

Ausbeute: 68 % (0.479 g; 0.80 mmol) an Safranin O als Tetrakis(trifluormethyl)borat.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{24}H_{19}BF_{12}N_4$: C 47.9 H 3.2 N 9.3; gef.: C 49.0 H 3.0 N 9.4.

1H -NMR (300.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, TMS): δ 8.0 - 7.0 ppm (m, 9H), 6.0 ppm (s, 4H), 2.4 - 2.3 ppm (m, 6H).

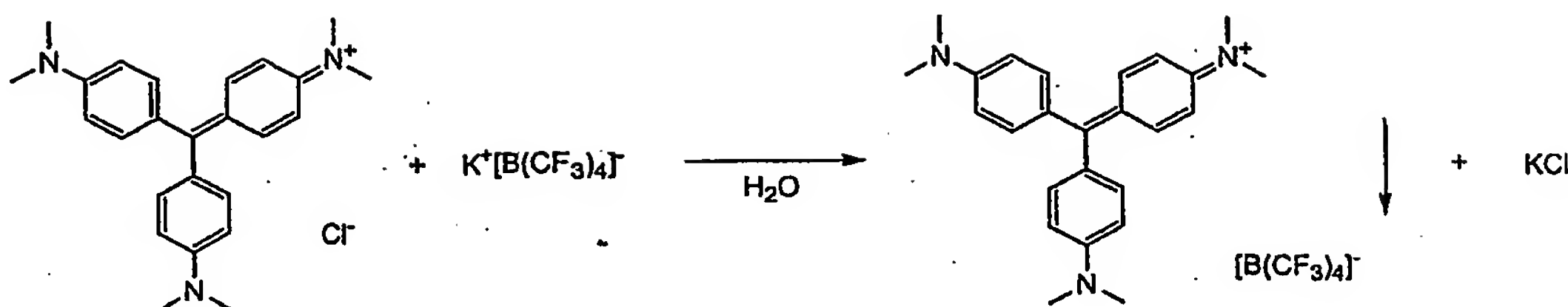
^{11}B -NMR (96.92 MHz, CD_3CN , 25 °C, $BF_3 \cdot OEt_2$ extern): δ -18.9 ppm.

^{19}F -NMR (282.41 MHz, CD_3CN , 25 °C, $CFCl_3$) δ -61.6 ppm.

Beispiel 4:

Herstellung eines Triphenylmethan-Farbstoffs als Tetrakis(trifluormethyl)borat aus Kristallviolett

- 61 -



5

Analog zu Beispiel 2 wird eine Lösung von 0.204 g (0.50 mmol) Kristallviolett in 50 cm³ Wasser mit einer Lösung von 0.179 g (0.55 mmol) Kaliumtetrakis(trifluormethyl)borat, K[B(CF₃)₄], in 5 cm³ Wasser umgesetzt. Ausbeute: 85% (0.281 g; 0.43 mmol) an Kristallviolett als Tetrakis(trifluormethyl)borat.

10

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₉H₃₀BF₁₂N₃: C 52.8 H 4.6 N 6.4; gef.: C 53.0 H 4.6 N 6.4.

¹H-NMR (300.13 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS): δ 7.4 - 7.3 ppm (m, 6H), 7.0 - 6.8 ppm (m, 6H), 3.2 ppm (s, 18H).

15

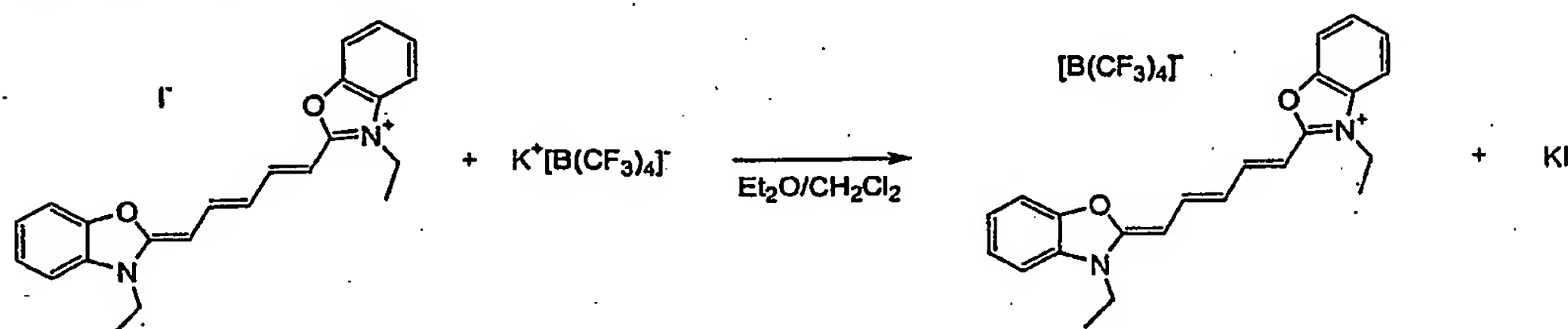
¹¹B-NMR (96.92 MHz, CD₃CN, 25 °C, BF₃·OEt₂ extern): δ -18.9 ppm.

¹⁹F-NMR (282.41 MHz, CD₃CN, 25 °C, CFCl₃): δ -61.6 ppm.

Beispiel 5:

Herstellung eines Carbocyaninfarbstoffs als Tetrakis(trifluormethyl)borat aus 3,3'-Diethyloxadibocyanin Iodide (DODCI)

20



25

Zu einer Lösung von 0.034 g (0.07 mmol) DODCI in 5 cm³ Ethanol wird eine Lösung von 0.051 g (0.16 mmol) Kaliumtetrakis(trifluormethyl)borat, K[B(CF₃)₄], in 5 cm³ Ethanol langsam bei Raumtemperatur zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden gerührt und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird zweimal mit je 10 cm³

30

Dichlormethan extrahiert, getrocknet und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Ausbeute: 91% (0.041 g; 0.06 mmol) an 3,3'-Diethyloxadicarbocyanin Tetrakis(trifluormethyl)borat.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{27}H_{23}BF_{12}N_2O_2$: C 50.2 H 3.6 N 4.3; gef.: C 46.5 H 3.4 N 3.7.

1H -NMR (300.13 MHz, CD_3CN , 25 °C, TMS):

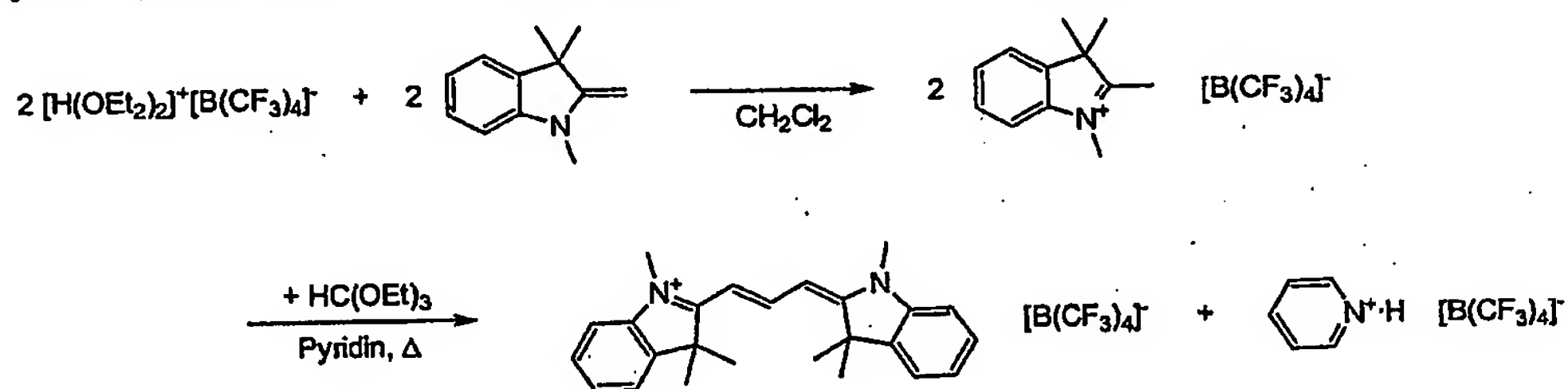
δ 7.8 ppm (t, 2H), 7.6 - 7.5 ppm (m, 2H), 7.4 - 7.3 ppm (m, 6H), 6.3 ppm (t, 1H), 5.8 ppm (d, 2H), 4.1 ppm (q, 4H), 1.4 ppm (t, 6H).

^{11}B -NMR (96.92 MHz, CD_3CN , 25 °C, $BF_3 \cdot OEt_2$ extern): δ -18.9 ppm.

^{19}F -NMR (282.41 MHz, CD_3CN , 25 °C, $CFCl_3$): δ -61.6 ppm.

Beispiel 6:

Herstellung von 2-[3-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)propenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium Tetrakis(trifluormethyl)borat



0.436 g (0.55 mmol) $[H(OEt_2)_2][B(CF_3)_4]$ und 0.091 g (0.53 mmol) 2-Methylen-1,3,3-methyl-indolin werden unter einer Argon-Atmosphäre jeweils in 4 cm³ Dichlormethan gelöst und bei 0 °C unter Rühren langsam zusammengegeben. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. In einer Argon-Atmosphäre wird das entstehende 1,2,3,3-Tetramethylindolium Tetrakis(trifluormethyl)borat in 5 cm³ wasserfreiem Pyridin gelöst und 0.043 g (0.29 mmol) Triethylorthoformiat werden zugegeben. Das Gemisch wird 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der

Feststoff wird in 100 cm³ Dichlormethan gelöst. 0.25 g (4.5 mmol) Kaliumhydroxid werden in 10 cm³ destilliertem Wasser gelöst und zu der Dichlormethanolösung unter Rühren gegeben. Nach 2 h unter Rühren wird die wässrige Phase abgetrennt und die organische Phase mit Kaliumcarbonat getrocknet. Die Lösung wird filtriert und das Lösemittel wird abdestilliert. Das Rohprodukt wird durch Kristallisation aus Dichlormethan/Pentan gereinigt. Ausbeute: 75% (0.117 g; 0.20 mmol) von 2-[3-(1,3-Dihydro-1,3,3-trimethyl-2H-indol-2-yliden)-propenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium Tetrakis(trifluormethyl)borat (bezogen auf 2-Methylen-1,3,3-methyl-indolin).

¹H-NMR (CD₃CN, 25 °C, TMS): δ : 8.46 ppm (t, 1H), 7.56 - 7.49 ppm (m, 2H), 7.48 - 7.40 ppm (m, 2H), 7.35 - 7.25 ppm (m, 4H), 6.28 ppm (d, 2H), 3.57 ppm (s, 6H), 1.72 ppm (s, 12H).

¹¹B-NMR (CD₃CN, 25 °C, BF₃·OEt₂ extern): δ : -18.9 ppm.

¹⁹F-NMR (CD₃CN, 25 °C, CFCI₃): δ : -61.6 ppm.

Beispiel 7:

Löslichkeitsuntersuchungen der Farbstoffe, hergestellt nach den Beispielen 1 bis 4

Farbstoff ^[a]	H ₂ O	CH ₃ CN	Ethanol	CH ₂ Cl ₂	Pentan
Rhodamin	< 0.01	> 1	> 2	> 3	unlöslich
Nilblau	< 0.01	> 2	> 3	> 5	unlöslich
Safranin O	< 0.01	> 2	> 5	> 5	unlöslich
Kristallviolett	unlöslich	> 5	> 10	> 10	unlöslich

[a] Anion: [B(CF₃)₄]

Die Löslichkeiten sind in g/cm³ angegeben

5

10

15

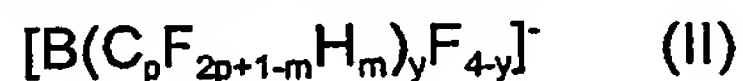
20

25

30

Patentansprüche**1. Kationische Farbstoffe der allgemeinen Formel I**

5 wobei FAB⁻ der allgemeinen Formel (II)



entspricht, mit

p: 1 bis 20,

m: 0, 1, 2 oder 3 und

10 y: 1, 2, 3 oder 4 und

CAT⁺ ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-, Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-, Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-,
15 Diarylmethan-, Acridin-, Chinolin- oder Iso-Chinolin-Farbstoffe.

2. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Azinfarbstoffs ist.

20 3. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Xanthenfarbstoffs ist.

4. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Polymethinfarbstoffs ist.

25

5. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Styrylfarbstoffs ist.

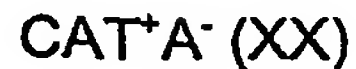
30

6. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Azofarbstoffs ist.

7. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Tetrazoliumfarbstoffs ist.
- 5 8. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Pyryliumfarbstoffs ist.
9. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Benzopyryliumfarbstoffs ist.
- 10 10. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Thiopyryliumfarbstoffs ist.
11. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
- 15 CAT^+ ein Kation eines Benzothiopyryliumfarbstoffs ist.
12. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Thiazinfarbstoffs ist.[^]
- 20 13. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Oxazinfarbstoffs ist.
14. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Triarylmethanfarbstoffs ist.
- 25 15. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Diarylmethanfarbstoffs ist.
- 30 16. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT^+ ein Kation eines Acridinfarbstoffs ist.

17. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Chinolinfarbstoffs ist.
- 5 18. Farbstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Iso-Chinolinfarbstoffs ist.
19. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Cyaninfarbstoffs ist.
- 10 20. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Carbocyaninfarbstoffs ist.
- 15 21. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Azacarbocyaninfarbstoffs ist.
22. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Diazacarbocyaninfarbstoffs ist.
- 20 23. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Triazacarbocyaninfarbstoffs ist.
24. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Hemicyaninfarbstoffs ist.
- 25 25. Farbstoffe gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass CAT⁺ ein Kation eines Diazahemicyaninfarbstoffs ist.
- 30 26. Verfahren zur Herstellung kationischer Farbstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass

eine Verbindung der allgemeinen Formel XX



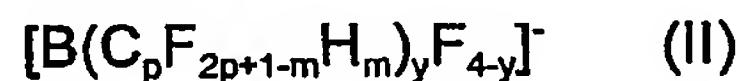
wobei CAT^+ ein Kation ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-, Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-, Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-, Diarylmethan-, Methin-, Acridin-, Chinolin- oder Iso-Chinolin-Farbstoffe und A^- Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , ClO_4^- , Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet,

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel XXI



umgesetzt wird,

wobei FAB^- der allgemeinen Formel (II)



entspricht, mit

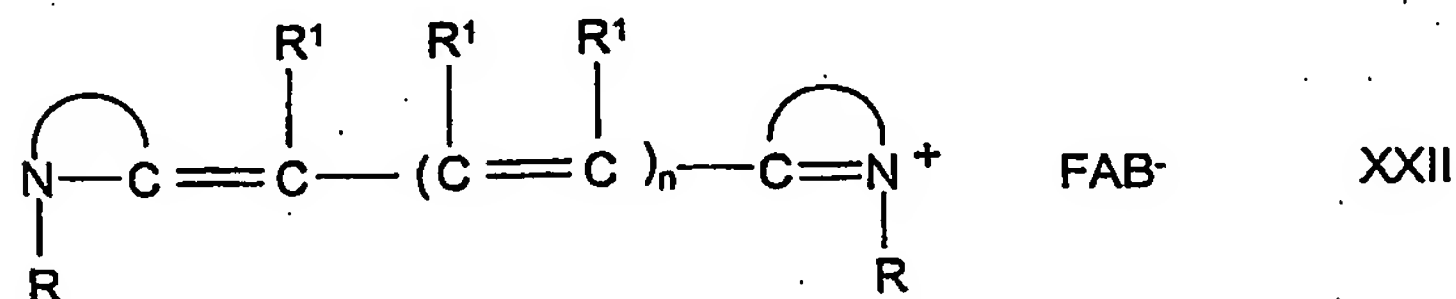
p: 1 bis 20,

m: 0, 1, 2 oder 3 und

y: 1, 2, 3 oder 4 und

E^+ ein Proton oder Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 oder 12 ist.

27. Verfahren zur Herstellung von Carbocyaninfarbstoffen gemäß Anspruch 20, wobei der Carbocyaninfarbstoff der Formel XXII entspricht,



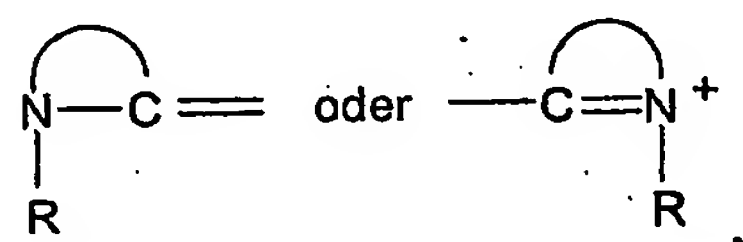
worin

n 0, 1, 2, 3, 4 oder 5,

R jeweils unabhängig voneinander Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl und

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHC(O)Alkyl oder NHC(O)Aryl bedeutet und

das Ringsystem, dargestellt durch

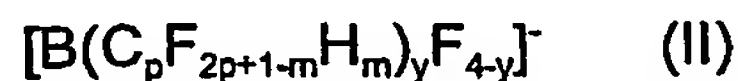


einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann,

Z Wasserstoff, Alkyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, COOH, OAlkyl, SCN, SCF₃, COOAlkyl, CH₂-COOAlkyl, NH₂, NHAalkyl oder N(Alkyl)₂ bedeutet

und

wobei FAB⁻ der allgemeinen Formel (II)



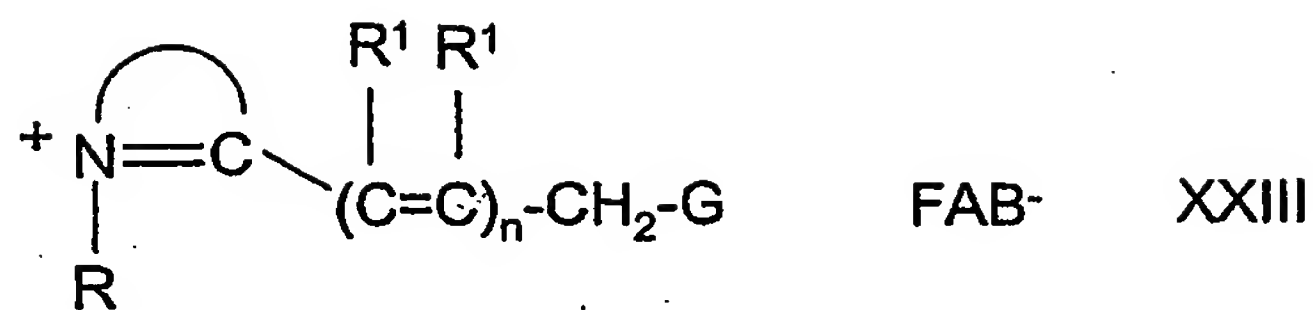
entspricht, mit

p: 1 bis 20,

m: 0, 1, 2 oder 3 und

y: 1, 2, 3 oder 4,

dadurch gekennzeichnet, dass dass eine Verbindung der Formel XXIII



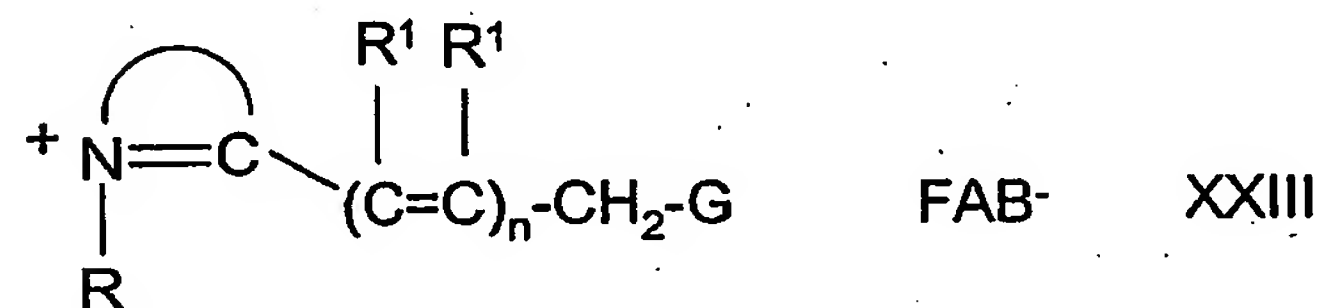
5 verwendet wird, wobei das Ringsystem, R, R¹ und FAB⁻ eine der bei Formel XXII angegebenen Bedeutungen hat und

n 0, 1, 2, 3 oder 4,

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHAryl, C(O)Aryl oder CONHAalkyl bedeutet.

10

28. Verbindungen der Formel XXIII



15

wobei

n 0, 1, 2, 3 oder 4,

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHAryl, C(O)Aryl oder CONHAalkyl,

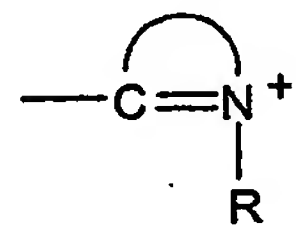
20

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl,

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NHAalkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHC(O)Alkyl oder NHC(O)Aryl bedeutet und

25

das Ringsystem, , dargestellt durch



30

5'

10

wobei FAB^+ der allgemeinen Formel (II)



m: 0, 1, 2 oder 3 und

15

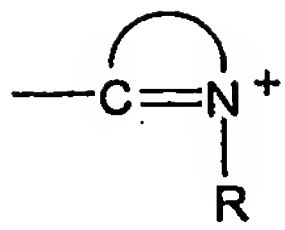
20

eine Verbindung der Formel XXIV



A⁻ Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, ClO₄⁻, Sulfat, Tosylat, Hydrosulfat, Triflat, Trifluoracetat, Acetat oder Oxalat bedeutet,

30



einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann,

Z Wasserstoff, Alkyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, COOH, OAlkyl, SCN, SCF₃, COOAlkyl, CH₂-COOAlkyl, NH₂, NAlkyl oder N(Alkyl)₂,

n 0, 1, 2, 3 oder 4,

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl,

R¹ jeweils unabhängig voneinander H, Cl, Br, I, Alkyl, teilweise oder vollständig chloriertes Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl, Heteroaryl, OAlkyl, OAryl, SAlkyl, SAryl, NAlkyl, N(Alkyl)₂, C(O)H, C(O)Alkyl, C(O)Aryl, CN, N=N-Aryl, P(Aryl)₂, NHC(O)Alkyl oder NHC(O)Aryl und

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, N=C(R)₂, CONHAryl, C(O)Aryl oder CONHAlkyl bedeutet,

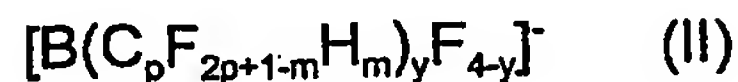
mit einer Verbindung der Formel XXV



umgesetzt wird, worin

E⁺ ein Proton oder Kation der Alkali-, Erdalkalimetalle oder eines Metalls der Gruppe 11 oder 12 ist und

wobei FAB⁻ der allgemeinen Formel (II)



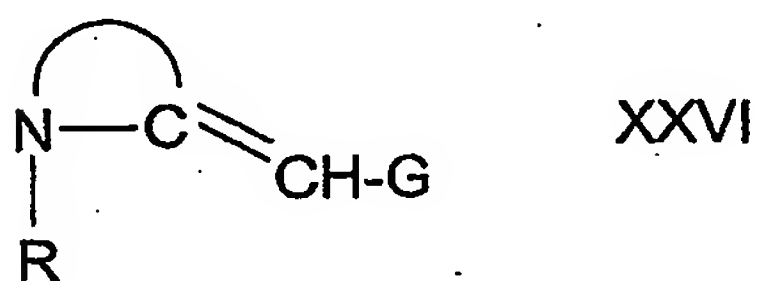
entspricht, mit

p: 1 bis 20,

m: 0, 1, 2 oder 3 und

y: 1, 2, 3 oder 4.

30. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel XXIII
gemäß Anspruch 28, mit der Einschränkung, dass n in Formel XXIII 0
bedeutet, dadurch gekennzeichnet, dass
5 eine Verbindung der Formel XXVI



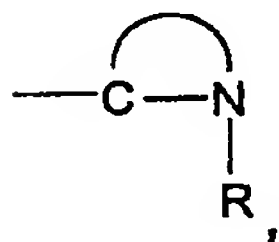
10 worin

G Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Heteroaryl, $N=C(R)_2$, $CONHAryl$,
 $C(O)Aryl$ oder $CONHAlkyl$ und

R Alkyl, Alkenyl, Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeutet

15 und

das Ringsystem, dargestellt durch

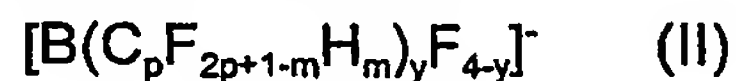


20 einen Stickstoff enthaltenden ungesättigten mono-, bi- oder tricyclischen
Heterocyclus mit 5 bis 13 Ringgliedern bedeutet, wobei weiterhin 1, 2
oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können und der
heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch Z substituiert sein kann,

25 Z Wasserstoff, Alkyl, NO_2 , F, Cl, Br, I, OH, COOH, OAlkyl, SCN,
 SCF_3 , COOAlkyl, $CH_2-COOAlkyl$, NH_2 , $NHAlkyl$ oder $N(Alkyl)_2$ bedeutet,
mit H^+ FAB^- umgesetzt wird,

worin

30 FAB^- der allgemeinen Formel (II)



entspricht, mit

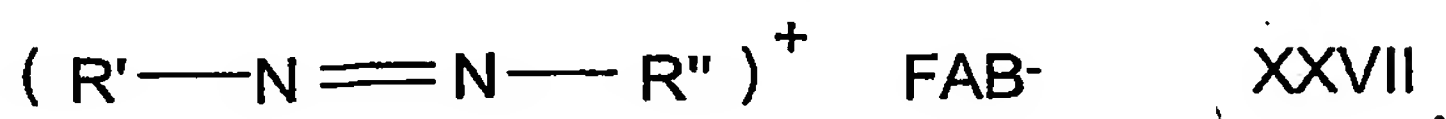
p: 1 bis 20,

m: 0, 1, 2 oder 3 und

y: 1, 2, 3 oder 4.

5

31. Verfahren zur Herstellung von Azofarbstoffen gemäß Anspruch 6, wobei der Azofarbstoff der Formel XXVII entspricht

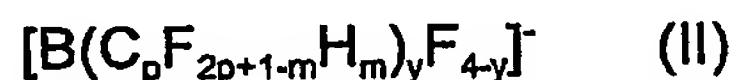


10

wobei

R' und R'' Aryl oder Heteroaryl bedeuten und einer der beiden aromatischen Kerne positiv geladen ist und

FAB⁻ der allgemeinen Formel (II)



15

entspricht, mit

p: 1 bis 20,

m: 0, 1, 2 oder 3 und

y: 1, 2, 3 oder 4,

dadurch gekennzeichnet, dass eine Verbindung der Formel XXVIII

20



wobei R' und FAB⁻ eine der bei Formel XXVII angegebene Bedeutung hat,

mit der aromatischen cyclischen oder heterocyclischen Verbindung R'' umgesetzt wird.

25

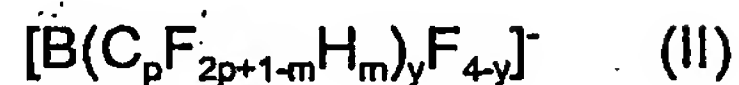
32. Verbindungen der Formel XXXVIII



30

worin

R' Aryl oder Heteroaryl bedeutet und
FAB⁻ der allgemeinen Formel (II)



entspricht, mit

- 5 p: 1 bis 20,
 m: 0, 1, 2 oder 3 und
 y: 1, 2, 3 oder 4.

10 33. Verwendung der Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26
 zum Färben von Kunststoffen und Kunststofffasern, zur Herstellung von
 Flexodruckfarben, als Kugelschreiberpasten, als Stempelfarbe, zum
 Färben von Leder und Papier, in kosmetischen Formulierungen in der
 Farbindustrie, in der Biochemie, der Biologie, der Medizin, der Analytik
 oder der Elektronik.

15 34. Verwendung der Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26
 in Datenerfassungssystemen, der Reprographie, in Mikrofarbfiltern, in
 der Photogalvanik, der Lasertechnik oder der Photoindustrie.

20 35. Verwendung der Farbstoffe gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26
 für CD-Recorder, DVD-Recorder (DVD+R, DVD+RW), Bluray-Disc (BD-
 ROM, BD-R, BD-RE), Computer to Plate, Laser Filter, Laser Marking
 oder Photopolymerisation.

25

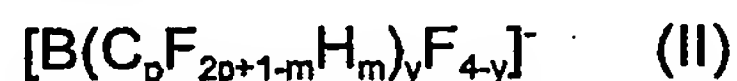
30

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Farbstoffe der allgemeinen Formel I



wobei FAB^- der allgemeinen Formel (II)



entspricht, mit

p: 1 bis 20,

m: 0, 1, 2 oder 3 und

y: 1, 2, 3 oder 4 und

CAT^+ ein Kation ist, ausgewählt aus der Gruppe der Azin-, Xanthen-, Polymethin-, Styryl-, Azo-, Tetrazolium-, Pyrylium-, Benzopyrylium-, Thiopyrylium-, Benzothiopyrylium-, Thiazin-, Oxazin-, Triarylmethan-, Diarylmethan-, Methin-, Acridin-, Chinolin- oder Iso-Chinolin-Farbstoffe, zum Färben von Kunststoffen und Kunststofffasern, zur Herstellung von Flexodruckfarben, als Kugelschreiberpasten, als Stempelfarbe, zum Färben von Leder und Papier, zur Anwendung in Datenerfassungssystemen, der Reprographie, in Mikrofarbfiltern, in der Photogalvanik, der Lasertechnik und der Photoindustrie.